ÜBER

DIE SALZE DER VIOLURSÄUREGRUPPE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 8. JANUAR 1901

VON

PERCY C. C. ISHERWOOD

AUS

RUNCORN (ENGLAND).

ACAD. LUDW. RAT. BIBL.

WÜRZBURG.

C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1901.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor

Dr. H. E. Armstrong, LL. D., F. R. S.

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Untersuchung wurde im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Es sei mir vergönnt, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. A. Hantzsch,

auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung diese Arbeit unternommen wurde, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

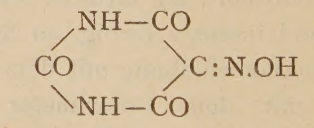
https://archive.org/details/IA41549806_0249

Allgemeiner Teil.

Die Violursäure repräsentirt bekanntlich nach den Arbeiten von *Hantzsch* und *Guinchard*[1]) ein ausgezeichnetes Beispiel einer Pseudosäure: es besteht constitutive Verschiedenheit zwischen dem undissociierten Anteil und dem dissociierten Anteil. Die Jonisation und die Salzbildung der Pseudosäure erfolgt also nur unter gleichzeitiger Atomverschiebung zu den Jonen der wirklichen Säure; ein Vorgang, der als Jonisationsisomerie bezeichnet wird. Diese Atomverschiebung ist bei der Violursäure und ihren Verwandten, der Mono- und Dimethylviolursäure (ähnlich wie bei gewissen Pseudosäuren mit Nitrogruppen), besonders leicht zu beobachten: die undissociierte Pseudosäure ist farblos, die Jonen der echten Säure sind intensiv farbig, so dass man den Verlauf der Atomverschiebung mit dem Auge wahrnehmen und mit dem Colorimeter quantitativ bestimmen kann. Allein es ist in Erweiterung der

[1]) Berl. Ber. 32. 1723.

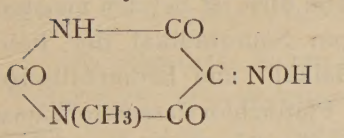
grundlegenden Arbeit *Ostwald*'s über die Farbe der Jonen zu betonen, dass diese Farbe nicht nur an den Jonen der Salze in wässriger Lösung haftet, sondern auch, wenigstens in der Regel, den Salzen in festem Zustande in ähnlicher, meist sogar in gleicher Beschaffenheit, erhalten bleibt. Dies zeigt, dass auch die betr. festen Salze ebenso constituiert sein müssen, wie die ionisierten Verbindungen, also anders constituirt sind, als die betr. feste Wasserstoffverbindung; und dies bestätigt wieder, was mit Rücksicht auf spätere Entwicklungen bereits hier betont werde, dass eine farblose Wasserstoffverbindung durch einfache Substitution eines Metalls mit farblosen Jon, mindestens aber eines Alkalimetalls, nicht ein farbiges Salz zu erzeugen vermag, sondern dass die farbige Beschaffenheit eines solchen Alkalisalzes nur durch Herstellung einer neuen, man kann sagen, chromophoren Atomgruppierung hervorgerufen ist. Bei einer solchen Salzbildung tritt also das Alkalimetall nicht direct an die Stelle des vertretenen Wasserstoffs, sondern an eine andere Stelle des Moleküls; die Ursache ist wohl die, dass das positivere Metall in dem Atom-Complex, in den es eintritt, eine negativere Atomanordnung herzustellen bestrebt ist. Dieser bei der Salzbildung aktive Teil des Violursäuremoleküls



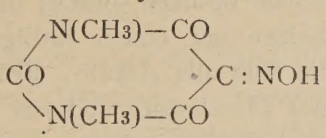
ist die Gruppe CO – C : NOH; denn erstens zeigen sich ähnliche Erscheinungen bei vielen anderen

α-Oximidoketonen; z weitens wird hier bewiesen werden, dass die typische farbige Beschaffenheit der Salze und Jonen innerhalb der Violursäuregruppe so lange erhalten bleibt, als diese Gruppe intakt ist; ferner, dass sie umgekehrt verschwindet, wenn man in derselben eine Atomverschiebung durch Substitution des Wasserstoffs durch ein Alkoholradikal unmöglich macht. So bilden bekanntlich farbige Jonen und Salze ausser der Violursäure auch

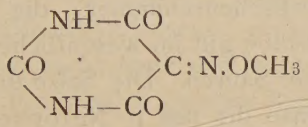
Methylviolursäure



Dimethylviolursäure



nicht aber die Pseudoviolursäureäther z. B.



die zwar auch Salze, aber stets farblose Salze, bilden.

In welcher Weise die fast indifferente farblose Gruppe CO—C:NOH dieser Pseudosäuren zu einer sauren, direct salzbildenden farbigen, also chromophoren Gruppe wird, lässt sich allerdings gegenwärtig noch nicht genau bestimmen. Für die Structurformel dieser farbigen Salze kommen durch Verschiebung zwischen dem Wasserstoffatom und den Bindungen zwischen C und O folgende drei Gruppierungen in Betracht:

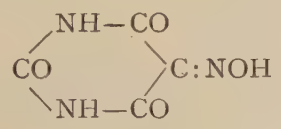
1. $-C(=N-OMe)-C(=O)-$ 2. $-C(=N=O)-C(-O-Me)-$ 3. $-C(=N-)-C(-O-)-$ OMe.

Eine Thatsache ist hierbei merkwürdig; dieselbe hat auch den Anstoss zu dieser Arbeit gegeben. Man sollte erwarten, dass alle festen Violurate, welche sich von Metallen ableiten, die farblose Jonen bilden, auch wenigstens annähernd die gleiche Farbe besitzen sollten; denn dies ist bei den meisten Salzen mit einem farbigen Säureradikal der Fall. So sind alle Alkali-, Erdalkali- und Erdmetallsalze der Chromsäure und der Platinchlorwasserstoffsäure auch in festem Zustande gelb, die der Dichromsäure rot, die der Permangansäure rot violet mit dem bekannten Oberflächenschimmer, die der Mangansäure grün; dasselbe gilt im wesentlichen auch für die Salze organischer Säuren. Die Salze der Pikrinsäure sind gelb, ebenso die des p-Nitrophenols; die des o-Nitrophenols sind rotgelb u. s. w. Entsprechendes gilt auch für die meisten Salze, die unzweifelhaft von Pseudosäuren derivieren: die Nitroformsalze sind ausnahmslos gelb, die Salze aus Nitrolsäuren ausnahmslos rot. Nur die Salze, welche von der Violursäure und den ihr nächst verwandten α-Oximidoketonen, also von der Gruppe CO.C:NOH deriviren, besitzen im festen Zustand sehr mannigfaltige Farbentöne. Auch die Schwermetallsalze der genannten Säuren mit farblosen Me-Jonen, also die Zn, Cd, Hg, Pb, -Salze u. a. der genannten Säuren zeigen meist keine, oder nur untergeordnete Ab-

weichungen, bezw. Vertiefung in den Farbentönen, welch' letztere bei den Silbersalzen fast regelmässig auftritt. Man darf also — gerade deshalb, weil die genannten Ausnahmen die Regel bestätigen, — sagen:

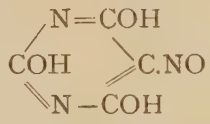
In allen normalen Fällen sind also die Salze, welche aus einem und demselben farbigen Säureradikal und verschiedenen, aber farblosen Jonen bildenden Metallen zusammengesetzt sind, auch im festen Zustande gleicher oder wenigstens nahezu gleicher Farbe.

Im Gegensatz hierzu bieten aber die Salze der Violursäure mit derartigen Metallen, wenigstens nach der von *J. Wagner*[1]) zusammengestellten Farbentafel einen ziemlich bunten Anblick dar. Die genaue Untersuchung der Violurate, sowie der Mono- und Dimethylviolurate sollte deshalb feststellen, ob sich nicht trotz der Mannigfaltigkeit der Körperfarbe dieser Salze gewisse Regelmässigkeiten erkennen liessen, und in Zusammenhang damit, ob sich nicht aus gewissen, hauptsächlich auf der Körperfarbe basirten Unterschieden, Anzeichen dafür ergeben, dass verschiedenfarbige Violurate je nach der Natur des in ihnen enthaltenen Metalls constitutiv verschieden sein könnten — wie denn gerade das Molekül der Violursäure



[1]) Zeitschrift für phys. Chem. 12. 314.

in welchem alle drei Wasserstoffatome tautomeren Gruppen angehören, also leicht beweglich sind, ausserordentlich viele Möglichkeiten zu Atomverschiebungen aufweist; von denen nur eine der extremsten als Beispiel angeführt sei:

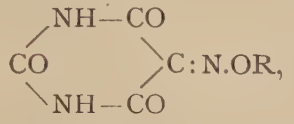


Dieser erste Versuch zur Lösung eines solchen Problems war allerdings gemäss diesen Andeutungen an einem Ausgangsmaterial unternommen worden, dessen Molekül sich allzu mannigfaltig umstellen kann und hat deshalb nur teilweise Erfolg gehabt. Trotzdem dürfte wenigstens ein ziemlich sicherer Hinweis dafür erbracht sein, dass die normalen Salze der Violursäuregruppe rot sind; ferner, dass gewisse andersfarbige Salze der Violursäure wahrscheinlich verschiedene Constitution besitzen; dass also die Metalle wirklich je nach ihrer Natur verschiedene Umlagerungen hervorbringen, und so an verschiedenen Stellen im Moleküle fixiert werden können. Auch einige merkwürdige und in dieser Weise meines Wissens noch nicht beobachtete Farbenänderungen gewisser Violurate dürften vielleicht von diesem Gesichtspunkte aus erklärt werden können.

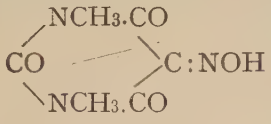
Allgemeine Ergebnisse.

Voranzustellen ist der bisher noch nicht exact gelieferte Nachweis, dass die farbige Natur der Violurate ausschliesslich durch das Vorhandensein des Oximwasserstoffatoms in der Gruppe CO – C : NOH

bedingt ist. Denn die Violursäureäther (richtiger Pseudoviolursäureäther) von der Formel



deren Constitution durch ihre Synthese aus Alloxan und α-Alkylhydroxylamin bewiesen wurde, bilden zwar auch noch Salze, jedoch stets farblose Salze. Ferner ist zu bemerken, dass die Violursäure, was noch nicht bekannt war, ausser den normalen und neutralen Monometallsalzen $C_4H_2N_3O_4Me$, noch basische oder Dimetallsalze $C_4HN_3O_4Me_2$ und endlich auch saure Violurate $C_4H_2N_3O_4Me + C_4H_3N_3O_4$ liefert. Ganz analog gibt auch die Monomethylviolursäure $C_5H_5N_3O_4$ drei Salzreihen, trotz der Angabe von *Andreasch*[1]) wonach saure Salze der Violursäure und der Monomethylviolursäure nicht existieren sollen. Dagegen kann natürlich die Dimethylviolursäure



mit einem einzigen verstellbaren Wasserstoffatom keine Dimetallsalze geben; es existieren ausser den neutralen nur saure Dimethylviolurate.

Farbe und Constitution der Salze der Violursäuregruppe.

In der folgenden Uebersicht sind die Salze mit farblosen Metallatomen bezw. Metallionen je nach

[1]) Monatsch. 21. 281.

ihrer Farbe in Abtheilungen zusammengestellt. Hierbei sei bemerkt, dass die Farbe mancher Salze mehr oder minder anders ist, als sie in der von *Wagner*[1]) gegebenen Farbentafel erscheint, was wenigstens teilweise darauf zurückzuführen sein mag, dass die Farben im Druck nicht ganz naturgetreu wiedergegeben sind. Jedenfalls kann die Richtigkeit der folgenden Beschreibung der Violurate und ihrer Farbe garantiert werden.

Die Angabe der Farbe bezieht sich auf die zu Pulver zerriebenen Salze, wodurch, wie schon *Wagner* bemerkt, der Farbenton meist lichter wird, ebenso auf die wasserfreien Salze, was zwar in den meisten Fällen belanglos, in einigen Fällen aber doch wesentlich ist, da z. B. das Zinkviolurat aus Wasser mit zwei Molekülen in braunroten Krystallen auftritt, aber entwässert carmoisinrot wird. Feinere Farbenmassen, die vielfach vorhanden sind, konnten, da sie meist schwer zu beschreiben sind, nicht berücksichtigt werden.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12. 314.

Metall	Monometall-	Dimetall-	Saure	Monometall-	Dimetall-	Saure	Monometall-	Saure
	Violurate			Monomethylviolurate			Dimethylviolurate	
Li	Hell carm.rot	Gelb	—	Hell carm.rot	Gelb	—	Hell carm.rot	Orangegelb
Na	Rot	Rot	—	Rot	Rot	—	Hell carm.rot	„
K	Blauviolett	Rot	Rot	Blauviolett	Rot	Hellrot	Blauviolett	„
Rb	Blauviolett	Rot	Dunk.rot	Blauviolett	Rot	—	Blauviolett	„
Cs	Himmelblau	Rot	Dunk.rot	Blauviolett	Rot	—	Himmelblau	„
NH_4	Blauviolett	Rot	—	Rot	Hellrot	—	Rot	„
Be	Dunkelrot	—	—	Braunrot	—	—	Braunrot	—
Mg	Carm. rot	Rot	—	Rot	Rot	—	Rot	—
Ca	Rot	Braunrot	—	Hellrot	Rot	—	Rot	—
Sr	Rot	Rot	—	Rot	Rot	—	Rot	—
Ba	Rot	Rot	—	Hellrot	Rot	—	Hellrot	—
Pb	Dunkelrot	Rot	—	Rot	Rot	—	Rot	—
Zn	Carminrot	—	—	Rotbraun	—	—	Braungelb	—
Cd	Rotbraun	Braunrot	—	Braunrot		—	Braun	—
Tl	Rot	Dunkelgrün	Hellgrün	Hellrot	Rot	Rot	Stahlblau	Orangegelb
Ag	Farblos	Olivgrün	Hellrot	Grün ?	Grün	—	Erst farblos, dann stahlblau	Rot
Hg'	Farblos	Fast farblos	—	Fast farblos	Fast farblos	—	Erst farblos dann rötlich	—
Hg''	Farblos	Fast farblos	—	Fast farblos	Fast farblos	—	Erst farblos dann rötlich	—

Die Anordnung nach der Körperfarbe ergibt folgendes Bild:

I. Rote Salze.

Hellcarmoisin bis dunkelrot sind die Monometallsalze

der Violursäure von:
Li, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, Zn, Cd, Tl

der Methylviolursäure von:
Li, Na, NH_4, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Zn, Cd, Tl

der Dimethylviolursäure von:
Li, Na, NH_4, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb [Zn, Cd]

Scharlachrot sind die Dimetallsalze

der Violursäure von:
Na, NH_4, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Cd

der Methylviolursäure von:
Na, NH_4, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr. Ba, Pb, Cd.

II. Violett-blaue Salze.

Blauviolett sind die Monometallsalze

der Violursäure von NH_4, K, Rb
„ Methylviolursäure von K, Rb, Cs
„ Dimethylviolursäure von K, Rb.

Reiner (himmel-stahl) blau sind die Monometallsalze

der Violursäure von Cs
„ Dimethylviolursäure von Cs, Ag, Tl.

III. Grüne Salze.

Hellgrün: Saures Tl-Violurat
Olivgrün: Di-Ag-Violurat
Di-Ag-Methylviolurat
Di-Tl-Violurat.

IV. Gelbe Salze.

Hellgelb: Saure Dimethylviolurate von:
Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl.

Braungelb: Di-Li-Violurat
Di-Li-Methylviolurat
Zn-Dimethylviolurat.

V. Farblose Salze.

Alle Hg′- und Hg″-Mono- und Di-Metallsalze der Violursäuren. Nur die Hg-Salze der Dimethylviolursäure schwach rotstichig.

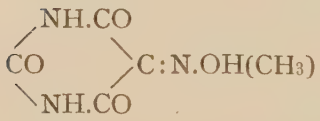
Mono-Ag-Violurat, Methylviolurat? (S. 42) und primäres Dimethylviolurat (S. 57).

Nach dieser Zusammenstellung sind also insgesammt gerade hundert Salze mit farblosen Metallionen auf ihre Farbe untersucht worden, wovon vierzig analysiert wurden. Von diesen hundert Salzen sind 73 rot, 11 blau bis blau-violett, 10 gelb, 5 grün und 11 farblos. Von den 53 normalen, d. i. Monometallsalzen sind 32 rot, 13 blauviolett und 8 farblos, von den 31 Dimetallsalzen sogar 22 rot. Die überwiegende Mehrzahl der Violurate, Monomethylviolurate und Dimethylviolurate ist also rot. Von den Monometallsalzen ist eine kleinere Gruppe, nämlich die der Kaliummetalle, denen sich auch hier das Ammonium anschliesst, violett bis blau; eine noch kleinere Gruppe, aus den Quecksilbersalzen aller drei Säuren und dem Silberviolurat bestehend, ist farblos.

Hierbei ist zunächst als wesentlicher Unterschied die Existenz von farblosen Metallverbindungen auf der einen Seite und von farbigen (roten bis blauen) Salzen auf der anderen Seite wichtig. Dieser Fall ist insofern ganz vereinzelt, als man keine einzige echte, d. i. constitutive unveränderliche Säure kennt, deren Salze ein solches Verhalten zeigen, die also z. B. zwar farbige Alkalisalze, aber farblose Silbersalze liefert. Schon dieser Umstand nöthigt, wenn man nicht auf jede Erklärung verzichten will, mindestens für diese zwei Salzreihen verschiedene Constitution anzunehmen.

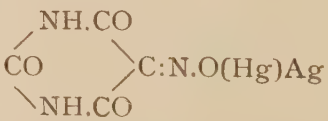
Die Constitution der farblosen Violurate ist mit ziemlicher Sicherheit zu bestimmen. Hier spricht alles für ihre Auffassung als echte Oximderivate, also als Pseudosalze vom unveränderten Typus der ursprünglichen, ebenfalls farblosen Pseudoviolursäure, bezw. des farblosen Pseudoviolursäureäthers:

Pseudoviolursäure



„ „ „ -Aether

Pseudoviolursaures Hg



„ „ „ Ag

Diese Salze sind also deshalb farblos, weil sie, wie die ursprüngliche Wasserstoff- und Alkylverbindung keine chromophore Atomgruppierung besitzen; das Metall hat den Wasserstoff der Pseudosäure ohne constitutive Veränderung ersetzt. Auch der Umstand, dass danach gerade die Quecksilber-

und Silberderivate sich in einen prinzipiellen Gegensatz zu den anderen, echten Metallsalzen stellen, ist nicht ohne Analogie. Denn bei einer anderen Pseudosäure, beim Nitroform, ist dieselbe Erscheinung vorhanden. So ist das Quecksilber-Nitroform, wie *H. Ley* zeigte, im Gegensatz zu den übrigen gelben, echten Salzen, die sich vom Isonitroform ableiten $C(NO_2)_2:NOOMe$, farblos wie das freie Nitroform selbst und auch sonst von abweichendem Verhalten; Quecksilber- ist also das der freien Pseudosäure analog constituierte Pseudosalz

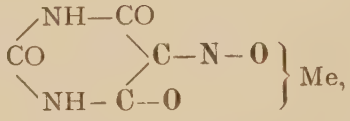
$H.C(NO_2)_3$	$Hg.C(NO_2)_3$	$C(NO_2)_2:NOOMe$
Ψ-Säure	Ψ-Salz	Echte Salze
Farblos		Farbig.

auch das Nitroformsilber verhält sich, z. B. durch seine Aetherlöslichkeit abweichend, sodass es wahrscheinlich auch anders constituiert ist, als die anderen normalen Salze. Danach ist also die Annahme durchaus nicht befremdlich, dass auch in der Violursäuregruppe die Quecksilber und Silbersalze abweichend constituirt sind — sie stimmt im Gegenteil mit anderen Thatsachen.

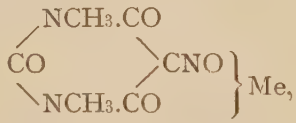
Constitution der farbigen Violurate.

Um so mehr wird man nunmehr zu der Ansicht gedrängt, dass die übrigen, farbigen Violurate, denen constitutive Verschiedenheit von der undissociierten Violursäure im gelösten, dissociierten Zustande bereits erwiesen ist, auch im festen, undissociierten Zustande anders constituiert sind, als die farblosen Verbindungen. Diese Veränderung voll-

zieht sich nun nachweislich auch in der Violursäuregruppe, wie bei den α-Oximidoketonen, nur durch Atom-Verschiebung innerhalb des Complexes CO—C:NOH d. i. innerhalb der mit Fettschrift bezeichneten Atome

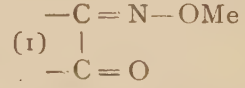


was dadurch bewiesen wird, dass nicht nur die ursprünglichen und die Monomethylviolurate, sondern auch die Dimethylviolurate

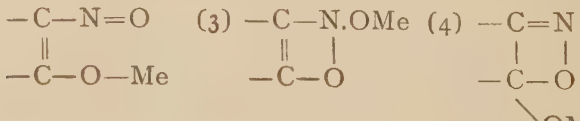


bei denen wegen Mangels jeder beweglichen Wasserstoffatome gar keine anderen Veränderungen eintreten können, ganz verschiedene Färbungen aufweisen.

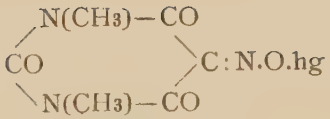
Die obige fettgedruckte Gruppe lässt nun, da die einfachste Anordnung



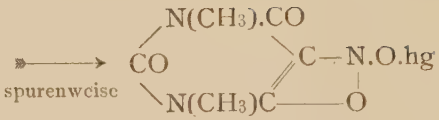
für die farblosen Pseudosalze (Hg und Ag-Verbindungen) zu reservieren ist, für die farbigen echten Salze folgende Structurmöglichkeiten zu:



Eine Entscheidung zu Gunsten einer dieser drei Formeln kann zur Zeit nocht nicht getroffen werden; es genügt aber, darauf hinzuweisen, dass mit diesen verschiedenen Gruppierungen auch die verschiedene Farbe der echten Violurate zusammenhängen könnte; es ist z. B. angesichts der bekannten blauen Farbe der echten aliphatischen Nitrokörper die Annahme verführerisch, dass die blauvioletten NH_4,K,Rb,und Cs Verbindungen als Salze eines Nitrosoalkohols gemäss der Formel (2) zusammengesetzt seien — womit für die eigentliche normalen, weil weitaus häufigsten roten Salze die Wahl zwischen den Formeln (3) und (4) übrig bliebe. Denselben sei bis auf weiteres willkürlich die Formel (3) beigelegt und zwar deshalb, weil dieselbe aus den ursprünglichen Typus (1) in einfachster Weise, nur durch Verschiebung der Bindungen, ohne Platzwechsel des Metalls abzuleiten ist. Es wird ferner durch verschiedene Beobachtungen angedeutet, dass gewisse Salze mit Zwischenfarben feste Lösungen zweier dieser Typen sein könnten; also gewisse blauviolette Salze Mischungen zwischen dem blauen Typus (2) und dem roten Typus (3) oder (4); — und gewisse fast farblose, nur schwach rötlich schimmernde Quecksilbersalze Mischungen des Typus (1) mit sehr wenig Salz vom Typus (3) oder (4). So fällt z. B. dimethylviolursaures Quecksilber im ersten Augenblick rein weiss aus, färbt sich aber rasch rötlich, wohl indem aus dem primär ausschliesslich gebildeten Pseudosalz sich etwas des echten Salzes mit der stärker sauren chromophoren Gruppe bildet — etwa folgendermassen:



farbloses Ψ-Salz

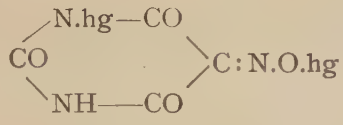


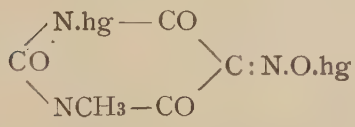
rotes, echtes Salz.

Die Annahme solcher fester Lösungen für derartige Salze ist übrigens kein Unicum: so sind bekanntlich auch die farbigen Diazohaloide $Ar.N_2X$ als feste Lösungen von farblosen Diazoniumhaloiden $Ar-\overset{\overset{|||}{N}}{N}-X$ und farbigen Syndiazohaloiden $Ar-\overset{\overset{||}{N}}{N}$ $\underset{\underset{||}{N}}{X-N}$ aufzufassen.

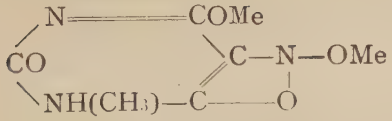
Für die Constitution der Dimetall-Violurate und -Methylviolurate dürfte folgendes gelten: Das zweite Metallatom wird in der Regel ebenfalls am Sauerstoff und nicht am Stickstoff gebunden sein; die Dimetallsalze werden also die Gruppe C(OMe):N und nicht die Gruppe CO-N-Me enthalten. Dies wird demnächst dadurch nachgewiesen werden, dass fast alle Wasserstoffverbindungen mit der Gruppe CONH sich als Pseudosäuren bei der Salzbildung intramolekular umwandeln, also Salze mit der Gruppe C(OMe):N erzeugen. Nur für die Quecksilber- und vielleicht für die Silbersalze dürfte die Gruppe CO.NHg bezw. CO.N.Ag in Betracht zu ziehen sein. Was die Farbe betrifft, so herrscht das rot noch mehr vor, als bei

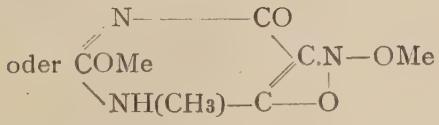
den Monometallsalzen, da auch die Metalle der Kaliumfamilie, deren Monometallsalze blau bis violett sind, ebenfalls rote Dimetallsalze liefern, so dass alle Dialkalimetallsalze fast denselben Farbenton besitzen. Blaue Dimetallsalze giebt es gar nicht, dafür sind aber die Disilbersalze und das Dithalliumviolurat grün, sowie die Dilithiumsalze gelbbraun; fast weiss mit schwachem Stich ins rot bleiben auch hier alle Quecksilbersalze. Deren Constitution (als Pseudosalze) dürfte wohl der folgenden Formel entsprechen:





Die übrigen, normalen Dimetallviolurate erhalten die Formel:





so dass nur die Natur der grünen Silber- und Thalliumsalze, sowie, was eigentlich das auffallendste ist, die der gelben Lithiumsalze noch aufzuklären

bliebe, bezw. ähnlich wie die der blauen Monometallsalze erklärt werden könnte. Von den sauren Salzen sind die der Violursäure und Monomethylviolursäure, einzig mit Ausnahme des hellgrünen Thalliumviolurats rot, die der Dimethylviolursäure mit Ausnahme des roten Silbersalzes gelb, genau wie die sauren Salze aus anderen Oximidoketonen.

Diese sauren Salze sind aber in Lösung nicht beständig, sondern zerfallen in freie Säure und Monometallsalze und sind daher nicht in erster Linie wichtig.

Wie man aus dem vorhergehenden ersieht, bilden danach eigentlich nur Silber und Thallium Salze von abnormer und bunt wechselnder Farbe, nämlich farblose, hell und dunkel rote, hell und dunkel grüne und blaue Repräsentanten — denen sich nur noch die gelben Dilithiumsalze als abnorm farbig ausschliessen. Wie leicht hier übrigens Täuschungen unterlaufen können, hat das Silberviolurat gelehrt, das anfangs stets grün und erst später auch farblos gewonnen wurde, und so in zwei Modificationen zu existieren schien, bis nach mühevollem Vergleich endlich erkannt wurde, dass nur ein Salz, und zwar das weisse existiert und dass die anscheinend (selbst in neutraler Lösung) auftretende grüne Farbe nur durch eine minimale Menge des olivgrünen Disilbersalzes hervorgerufen wird.

Endlich ist noch eine sehr merkwürdige Erscheinung anzuführen. Bei Luftzutritt werden alle Violurate bei höherer Temperatur zersetzt; erhitzt man sie jedoch unter Benzol bis auf etwa 140°, so verwandeln sich die blauvioletten Monokalium-, Rubidium- und

Cäsiumsalze der Violursäure und das Kaliumsalz der Monomethylviolursäure ohne sonstige Veränderung in rote Salze, deren Farbe der der entsprechenden Dimetallsalze bezw. der roten Mononatriumsalze täuschend gleicht. Ebenso geht das rote Monolithiumviolurat unter denselben Bedingungen in ein gelb-braunes Salz über, das dem Dilithiumviolurat gleicht, während die entsprechenden Natriumsalze ihren Farbenton nur wenig, und sämmtliche Dimethylviolurate ihre Farbe gar nicht verändern. Diese bei höherer Temperatur erhaltenen „Modificationen“ verwandeln sich bei gewöhnlicher Temperatur und Abwesenheit von Feuchtigkeit nicht in die ursprünglichen Salze zurück, sondern nur, wenn man sie in Wasser löst und wieder krystallisieren lässt. Diese Umlagerung zeigt in Bezug auf die farbige Beschaffenheit, dass danach die Mehrzahl der schon an sich wenig zahlreichen Salze mit abnormer Farbe, ohne Aenderung der Zusammensetzung doch in rote, also normalfarbige Salze überführbar ist. Die Erklärung dieses auffallenden Farbenwechsels ist um so schwieriger, als die hier bestehenden beiden Modificationen sich zu einander nicht so wie z. B. rotes und gelbes Quecksilberjodid verhalten. Denn im letzteren Falle wandelt sich bekanntlich das beim Erhitzen gebildete gelbe Salz bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch wieder in das rote um, während die beim Erhitzen erzeugten roten Violurate auch bei gewöhnlicher Temperatur an sich, wenigstens anscheinend, unveränderlich sind. Ausgeschlossen ist es freilich nicht, dass es sich auch bei den roten Salzen um rein physikalische Modificationen mit

sehr kleiner Umwandlungsgeschwindigkeit des rückläufigen Vorgangs handeln könnte.

Rein chemische Erklärungen dieser Erscheinung werden zweierlei zu berücksichtigen haben: Erstens die Thatsache, dass nur solche Violurate, in denen noch ein zweites saures Wasserstoffatom, also die Gruppe CONH vorhanden ist, diese Umlagerung zeigen, während sie bei allen Dimetallsalzen ebenso wie bei allen Dimethylvioluraten fehlt; zweitens die Thatsache, dass die Farbe der umgelagerten Monometallsalze stets identisch ist mit der der zugehörigen Dimetallsalze. Danach könnten sich die Monometallsalze der Violursäure und Monomethylviolursäure beim Erhitzen in ein Gemisch oder besser in eine feste Lösung von Dimetallsalzen und freier Violursäure umwandeln; also z. B.:

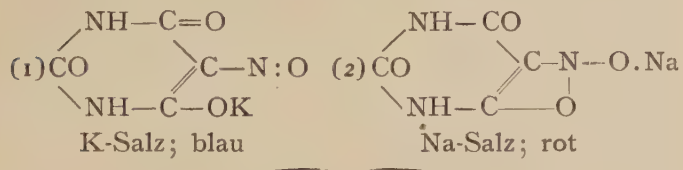
$$2\ C_4N_3O_4H_2K = C_4N_3O_4HK_2 + C_4N_3O_4H_3.$$

Danach wäre es verständlich, dass z. B. die blauvioletten Monokalium, Rubidium und Cäsium-Violurate und Methylviolurate dadurch rot werden, dass sie in ein Gemisch der thatsächlich roten Dimetallviolurate und farbloser Ψ-Violursäure übergehen; dass die Mononatriumsalze nur deshalb eine Nüance heller rot werden, weil die entsprechenden Dinatriumsalze ebenfalls nur wenig heller sind, als die Mononatriumsalze; dass die roten Monolithiumsalze gelbbraun werden, weil sie zur Hälfte in die gelbbraunen Dilithiumsalze verwandelt werden u. s. w.

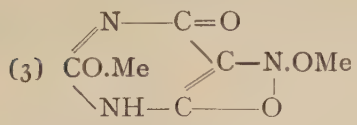
Doch ist mit dieser Annahme schwer zu vereinbaren, warum die unter Benzol erhitzten roten Salze beim Behandeln mit heissem Alkohol, der die

Violursäure leicht, die Salze aber nicht auflöst, unverändert bleiben.

Zweitens könnte man annehmen, da nur die Violurate und Monomethylviolurate mit der Gruppe —CO—NH, nicht aber die Dimethylviolurate mit der Gruppe CO—NCH$_3$ sich in anderfarbige Salze umwandeln können, dass diese Farbenänderung auf dem Bindungswechsel des beweglichen Wasserstoffatoms, also auf der Umwandlung der Gruppe CO.NH in C(OH):N beruhe. Nimmt man also z. B. für das Monokaliumviolurat die Formel (1) für das rote Natriumviolurat die Formel (2) und für die roten Dialkaliviolurate die Formel (3) an



Monometallsalze

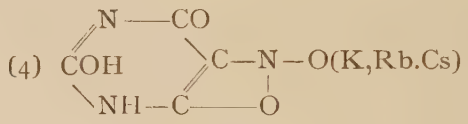


Dimetallsalze rot.

so würde beim Erhitzen der blauen Monometallsalze der Wasserstoff an eine der beiden benachbarten CO-Gruppen (es ist willkürlich die der chromophoren Gruppe entferntere angenommen) wandern; gleichzeitig aber würde die blaue chromophore Gruppe C—NO in die rote chromophore Gruppe C—N.OMe
‖ ‖ |
C—OMe C—O

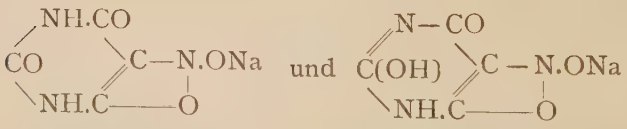
umgewandelt werden, die in allen roten Violuraten anzunehmen ist.

Diese roten Modificationen der Monokalium, Rubidium und Cäsiumviolurate erhalten danach die Structurformel:



Diese roten Salze wären danach mit den blauvioletten Violuraten und Monomethylviolurate structurisomer im Sinne der Formeln (1) und (4). Natürlich würde man auch für die roten Monometallsalze beim Erhitzen eine analoge Umlagerung von CO.NH in C(OH):N anzunehmen haben, während die chromophore Gruppe hier nach wie vor rot, also ungeändert bleibt.

Somit würden z. B. das ursprüngliche carmosinrote und das durch Erhitzen gebildete hellrote Natriumviolurat stucturisomer sein im Sinne der Formeln



und es würde die geringe Farbenänderung durch die Unveränderlichkeit der chromophoren Gruppe erklärt, und nur durch die geringe chemische Veränderung in Folge der Wanderung des Wasserstoffatoms bedingt sein. Dass auch diese Auffassung manches bedenkliche hat, braucht nicht angeführt

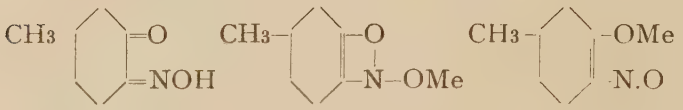
zu werden; doch scheint sie vorläufig die beste Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinungen zu sein. Das chemische Verhalten dieser Modificationen, wie überhaupt der verschiedenfarbigen Violurate, z. B. der roten Natrium- und der blauen Kaliumsalze, lässt, wie eigentlich zu erwarten, keine Verschiedenheit erkennen. Es ist ja nur erklärlich, dass wenn schon durch eine der einfachsten Veränderungen, nämlich durch Substitution von Wasserstoff durch Metall, Atomverschiebungen eintreten können, ähnliche Veränderungen auch durch kräftigere Mittel und zwar stets in dem für die betr. Reaction vorteilhaftesten Sinne, vor sich gehen werden.

Leider ist ein genauerer morphologischer und krystallographischer Vergleich beider Reihen von Salzen dadurch erschwert, dass die durch Erhitzen gebildeten „Modificationen" sämmtlich amorph sind.

Zum Schlusse sind auch einige Salze aus Orthotoluchinonmonoxim, also einem aromatischen Oximidoketon, noch etwas ausführlicher untersucht worden. In Vervollständigung der Notizen von *Farmer* und *Hantzsch*[1]) sei erwähnt, dass diese Salze mehrfach Analogien mit den Violuraten aufweisen. Denn auch hier besteht eine grüne, den blauen Violuraten entsprechende Salzreihe, und eine braunrote Salzreihe, die den roten Violuraten analog ist. Man wird deshalb annehmen dürfen, dass die braunroten Salze aus Orthotoluchinoxim auch den roten Violuraten analog constituiert sind und dass die grünen Salze aus Orthotoluchionoxim analog den

[1]) Ber. 32. 3089.

grünen aromatischen Nitrosokörpern wirkliche Nitrophenolsalze sind:



Orthotoluchinonoxim (farblos) | Braunrote Salze | Grüne Salze

wobei ebenfalls Complicationen durch Vorhandensein fester Lösungen eintreten könnten; um so mehr als die zugehörige Wasserstoffverbindung (das Toluchinonoxim) bereits als solches in indifferenten Flüssigkeiten grünliche Lösungen giebt, also in ihnen wohl als wirkliches Nitrosophenol, bereits zum Teil vorhanden ist.

Experimenteller Teil.

I. Violurate.

1. Monometallviolurate. (Neutrale Salze).

Lithiumviolurat. $C_4H_2N_3O_4Li$. Am bequemsten stellt man dieses Salz durch Zusammenbringen der berechneten Mengen von Violursäure und Lithiumacetat in wässriger Lösung dar. Es krystallisiert alsdann in hell carmoisinroten Nadeln, welche nach dem Trocknem bei 125° bis zu constantem Gewicht folgende Analyse ergaben:

Ber. für $C_4H_2N_3O_4Li$ = 4.29 %
Gef. Li = 4.21 %.

Die Violursäure wird von Aethylalkohol mit schwach grüner Farbe leicht aufgenommen. Wenn man ein Molekül Violursäure mit einem Molekül Lithiumäthylat in alkoholischer Lösung versetzt, entsteht dasselbe Lithiumsalz als ein hellroter Niederschlag, wie die folgende Analyse zeigt.

Ber. für $C_4H_2N_3O_4Li$ = 4.29 %
Gef. Li = 4.09 %

Zur Darstellung des Lithiumalkoholats wurde metallisches Lithium aus geschmolzenem Lithiumchlorid mittelst eines elektrischen Stroms hergestellt und in absolutem Alkohol gelöst.

Natriumviolurat $C_4H_2N_3O_4Na$ entsteht leicht beim Zusammenbringen von äquivalenten Mengen der Violursäure und Natron in wässriger Lösung. Nach Einengen der violetten Lösung fallen schöne rote Nädelchen heraus, welche nach dem Trocknem bei 120° L bis zu constantem Gewicht folgenden Natriumgehalt ergaben.

Ber. für $C_4H_2N_3O_4Na$ Na = 12.84 %
Gef. Na = 12.77 %

Dasselbe Natriumviolurat fällt auch in alkoholischer Lösung als ein rotes Pulver beim Zusammenbringen von äquivalenten Mengen der Violursäure und Natriumäthylat nieder. Das lufttrockene Salz ergab:

Ber. für $C_4H_2N_3O_4Na$ Na = 12.84 %
Gef. Na = 12.91 %

Kaliumviolurat. Dieses schon von *Baeyer* analysierte Salz krystallisiert in schönen langen blauvioletten Nadeln mit zwei Molekülen Wasser beim Zusammenbringen von äquivalenten Mengen der Violursäure und Kali in wässriger Lösung. Versetzt man ein Molekül Violursäure mit einem Molekül Kaliumäthylat in alkoholischer Lösung, so scheidet sich das Salz frei von Wasser und Alkohol ebenfalls in Form eines blauen amorphen Pulvers ab. Dasselbe

wurde nach Abfiltrieren und Waschen mit Akohol und Aether analysiert.

Ber. für $C_4H_2N_3O_4K$ K = 20.00 %
Gef. K = 20.23 %

Rubidiumviolurat $C_4H_2N_3O_4Rb$ entsteht in schönen blauvioletten Nadeln aus aequivalenten Mengen von Rubidiumhydrat und Violursäure in wässriger Lösung. Durch Trocknen bei 125° ändert es seine Farbe nicht.

Ber. für $C_4H_2N_3O_4Rb$ N = 17.39 %
Gef. N = 17.00 %

Aus aequivalenten Mengen alkoholischer Lösungen von Rubidiumhydrat und Violursäure wurde das Rubidiumviolurat in Form eines blauen amorphen Pulvers erhalten. Nach Waschen mit Alkohol und Aether lieferte es folgende Analyse:

Ber. für $C_4H_2N_3O_4Rb$. N = 17.39 %
Gef. N = 17.65 %

Cäsiumviolurat. $C_4H_2N_3O_4Cs$ wurde in derselben Weise aus Cäsiumhydrat dargestellt und krystallisiert aus Wasser in langen himmelblauen Nadeln, welche nach Trocknen bis zu constantem Gewicht ohne Farbenänderung folgenden Stickstoffgehalt ergaben:

Ber. für $C_4H_2N_3O_4Cs$ N = 14.53 %
Gef. N = 14.44 %

Beim Zusammenbringen der aequivalenten Mengen von Cäsiumhydrat und Violursäure in alkoholischer Lösung fällt ein himmelblaues Pulver nieder, welches nach Waschen mit Alkohol und Aether dieselbe Zusammensetzung zeigt.

Ber. für $C_4H_2N_3O_4Cs$ N = 14.53 %
Gef. N = 14.68 %.

Ammoniumviolurat. $C_4H_2N_3O_4(NH_4)$. Beim Neutralisieren einer concentrierten wässrigen Lösung der Violursäure mit Ammoniak erhält man schöne, lange blauviolette Nadeln, welche nach dem Trocknen bei 110° C weder ihre Farbe ändern, noch Ammoniak verlieren.

Ber. für $C_4H_2N_3O_4(NH_4)$ NH_4 = 10.35 %
Gef. NH_4 = 10.42 %.

Durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine absolut alkoholische Lösung der Violursäure erhält man Anfangs eine blaue Fällung. Wenn man die Reaktion hier unterbricht, so besteht das Salz ebenfalls aus Monammonviolurat.

Ber. für NH_4 = 10.35 %
Gef. NH_4 = 10.38 %.

Berylliumviolurat entsteht in kleinen dunkelroten Prismen beim Auflösen von Berylliumoxyd in einer concentrierten wässrigen Lösung der berechneten Menge Violursäure. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser auf und besitzt in concentrirter wässriger Lösung einen deutlich anderen und zwar rötlicheren Farbenton als in verdünnter, was schon *J. Wagner* bemerkt hat.

Magnesiumviolurat krystallisiert nach dem Vermischen äquivalenter Mengen von Natriumviolurat und Magnesiumchlorid in wässriger Lösung in

schönen langen hell carmoisin-roten Nadeln, welche selbst in feingepulvertem Zustande eine viel tiefere Farbe besitzen, als die Farbentafel von *Wagner* angibt. Das Salz wird von Wasser leicht aufgenommen; die concentrirte Lösung ist auch hier, wie beim Berylliumsalz, vielmehr rot gefärbt und nimmt erst beim Verdünnen den blaustichigen üblichen Farbenton an.

Calciumviolurat wurde durch Doppelzersetzung äquivalenter Mengen von Natriumviolurat und Calciumchlorid erhalten. Das schwer lösliche Salz schied sich in Form roter Nadeln aus der Lösung aus, während es nach *Wagner* eine braungelbe Farbe besitzen soll.

Strontiumviolurat, auf ähnliche Weise wie das Calciumsalz dargestellt, ist ebenfalls rot; die Farbe ist auch verschieden von der von *Wagner* in der obenerwähnten Farbentafel angegebenen und zwar entschieden dunkler.

Bariumviolurat wurde sowohl aus Bariumhydrat und Violursäure als auch durch Doppelzersetzung der berechneten Mengen von Bariumchlorid und Natriumviolurat erhalten. Aus der verdünnten Lösung krystallisiert es in roten Prismen aus, die ebenfalls eine erheblich tiefere Farbe, als die von *Wagner* angegebene, besitzen.

Zinkviolurat. $(C_2H_2N_3O_5)_2\ Zn + 2H_2O$ krystallisiert aus äquivalenten Mengen von Zinkacetat und Violursäure in wässer. Lösung in rotbraunen Nadeln mit zwei Molekülen Krystallwasser. Die

Farbe des feingepulverten wasserhaltigen Salzes ist entschieden rötlicher als sie in der Farbentafel *Wagner*'s erscheint. Beim Erhitzen auf 125° wird es wasserfrei und dabei hellcarmoisinrot wie die meisten anderen Violurate.

Ber. für $2H_2O$ = 8.71 %
Gef. H_2O = 8.36 %.

Analyse des entwässerten Salzes:

Berechnet	Gefunden
Zn = 17.24 %	Zn = 16.97 %
N = 22.28 %	N = 22.12 %.

Cadmiumviolurat. Beim Vermischen der berechneten Mengen von Natriumviolurat und Cadmiumchlorid bilden sich braunrote Nadeln von der Farbe des wasserhaltigen Zinksalzes, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Beim Erhitzen auf 120° bleibt die Farbe unverändert.

Thalliumviolurat $C_4H_2N_3O_4Tl$. Versetzt man ein Molekül Violursäure mit einem Molekül Thalliumhydrat, so erhält man beim Eindampfen der Lösung schöne rote Blättchen des Thalliumsalzes, die nach dem Trocknen bei 110° analysiert wurden.

Ber. für $C_4H_2N_3O_4Tl$ Tl = 56.66 %
Gef. Tl = 56.58 %.

Bleiviolurat $(C_4H_2N_3O_4)_2Pb$. enthält man am bequemsten durch Zusatz von einem Molekül Bleiacetat zu zwei Molekülen Violursäure in wässriger Lösung. Beim Stehen scheidet es sich in sehr schönen dunkelroten Nadeln ab, welche folgenden Bleigehalt ergaben:

Ber. für $(C_4H_2N_3O_4)_2Pb$ Pb = 39.81 %.
Gef. Pb = 39.62 %.

Silberpseudoviolurat $C_4H_3N_3O_4Ag$. Versetzt man eine Lösung von Alkaliviolurat mit einer solchen von Silbernitrat, so entsteht zwar unter allen Bedingungen stets primär eine weisse Fällung von Silberviolurat; dieselbe färbt sich indes so rasch erst grau und dann grün, dass es anfangs niemals gelingen wollte, dieses primäre weisse Salz zu isolieren. Diese Grünfärbung beruht, wie oben erwähnt, darauf, das sich auch in der ursprünglich völlig neutralen Lösung ziemlich rasch etwas Di-Silberviolurat bildet, indem zugleich etwas freie Salpetersäure entsteht.

$$\underset{\text{farblos}}{C_4H_2N_3O_4Ag} + AgNO_3 \rightarrow \underset{\text{grün}}{C_4HN_3O_4Ag_2} + HNO_3$$

Da, wie unten gezeigt werden wird, diese Umsetzung bei steigender Temperatur zunimmt, kann man, wie sich nach zahlreichen Versuchen endlich herausstellte, das reine, weisse Silbersalz nur weit unter 0^0 so lange unverändert mit der Mutterlauge in Berührung lassen, dass es sich beim Filtrieren nicht graugrün färbt. Diese starke Abkühlung ohne Gefrieren wird durch Alkoholzusatz erreicht; da ferner das weisse Salz bei Ausschluss von Wasser am haltbarsten ist und auch aus freier Violursäure und Silbernitrat entsteht, so ergab sich hiernach folgende Darstellungsvorschrift:

Ein Molekül Violursäure wurde in absolutem Aethylalkohol gelöst, auf etwa -15^0 C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit einer ebenfalls stark abgekühlten alkoholischen Lösung von einem Molekül

Silbernitrat versetzt. Der dicke, weisse Niederschlag wurde sehr rasch abfiltriert und mit sehr kaltem absolutem Alkohol und dann mit Aether gewaschen. Das bei dieser tiefen Temperatur erhaltene Salz bleibt auch beim Trocknen weiss und lässt sich ohne wesentliche Farbenänderung beliebig lange auch am Licht, aufbewahren. Dieser Versuch wurde im kleinen unter Anwendung von Amylalkohol statt Aethylalkohol wiederholt und lieferte dabei ein anscheinend noch reiner weisses Präparat, während Methylalkohol kein günstiges Resultat ergab.

Analyse des weissen Silberviolurats.

Berechnet für $C_4H_2N_3O_4Ag$.	Gefunden.
C = 18.18 %	C = 18.39 %
H = 0.75 %	H = 0.97 %
N = 15.90 %	N = 15.68 %
Ag = 40.90 %	Ag = 40.82 %.

Wenn man diese Vorsichtsmassregeln nicht anwendet, wird das Salz zuerst grau, dann grünlich, und zwar je nach der Temperatur und der Zeit, in der es mit der Mutterlauge in Berührung bleibt, entweder lichter oder dunkler. Doch ist die diese Farbe hervorbringende Menge des Disilberviolurats so gering, dass sie durch die Analyse nicht angezeigt wird, und somit lange Zeit zu der Meinung führte, es liege in dem grünen Salz ein besonderes chemisches Individuum, also ein isomeres Salz vor.

Analyse des grünen Silberviolurats.

Berechnet für $C_4H_2N_3O_4Ag$.	Gefunden.
C = 18.18 %	C = 17.87 %
H = 0.75 %	H = 0.84 %
N = 15.90 %	N = 15.98 %
Ag = 40.90 %	Ag = 40.95 %.

Dass aber trotzdem nur eine Verunreinigung und nicht etwa eine Isomerie vorliegt, wird durch folgendes bewiesen:

Das einmal isolierte weisse Salz bleibt am Licht und beim Erhitzen ganz unverändert, färbt sich also bei Abwesenheit von Silbernitrat nicht grün; wohl aber bei der Berührung mit Silbernitratlösung, sowie auch beim Erhitzen unter Wasser: hierbei wird es nämlich spurenweise in zurückbleibendes Di-Silbersalz und in Lösung gehende Violursäure zerlegt. Ferner verhält sich das grüne Silbersalz gegen chemische Agenzien, z. B. auch gegen Alkyljodide, genau wie das weisse, und endlich geben beide im Wasser fast unlösliche Salze durch Zusatz von Pyridin bläulichgrüne Lösungen von beinahe gleicher Farbe und gleichen Absorptionspektren, (vergl. Tabelle und Kurven auf Seite 64). Endlich liess sich die Richtigkeit der obigen Gleichung, also die Bildung von etwas Di-Silberviolurat und etwas freier Salpetersäure auch dadurch nachweisen, dass in der That das Gemisch der neutralen Lösungen von Kaliumviolurat und Silbernitrat zwar Anfangs neutral blieb, aber namentlich bei höherer Temperatur, unter zunehmender Grünfärbung des gefällten Silbersalzes, in ebenfalls zunehmender Menge freie Salpetersäure bildete, deren Menge durch Titration bestimmt wurde und natürlich der Menge des gebildeten Di-Silbersalzes entsprach; bei 0^0 C entstand z. B. nur $^1/_4$ bis $^1/_2$ %, bei 100^0 C dagegen $3^1/_2$ % freie Salpetersäure, beziehungsweise Di-Silbersalz.

2. Dimetallviolurate (basische Salze).

Dass Violursäure auch noch ein zweites Metallatom bindet, ist merkwürdigerweise noch nicht bekannt, lässt sich aber schon in wässriger Lösung leicht nachweisen. Versetzt man die nach *J. Wagner* gleich gefärbten verdünnten violetten Lösungen der normalen Alkaliviolurate tropfenweise mit Natronlauge, so findet ein unverkennbarer Farbenumschlag statt; es geht nämlich die violette Farbe der Mononatriumsalzlösung in eine tiefrote über. Am intensivsten ist dieser Farbenwechsel, wenn man dem neutralen Natriumsalz reichlich ein Molekül Natron zugesetzt hat. Es gelang zwar nicht, diese Di-Alkali-Violurate aus der Lösung zu isolieren, weil sie sich beim Eindampfen leicht partiell zersetzen. Dagegen erhält man sie als Fällungen aus alkoholischer Lösung beim Zusammenbringen berechneter Mengen von Alkaliäthylaten und Violursäure.

Dilithiumviolurat $C_4HN_3O_4Li_2$.

Aus Lithiumäthylat und Violursäure in alkoholischer Lösung bekommt man, wie schon erwähnt, eine hell carmoisinrote Fällung des neutralen Lithiumviolurats. Gibt man aber zu der Lösung noch ein zweites Molekül Lithiumalkoholat, so schlägt die Farbe der Fällung unter Bildung des basischen Lithiumviolurats in gelb um. Dieses Salz besitzt eine rein gelbe Farbe und wurde durch Abfiltrieren und Waschen mit Alkohol und Aether analysenrein erhalten.

Ber. für $C_4HN_3O_4Li_2$ Li = 8.28 %
Gef. Li = 8.02 %.

Dinatriumviolurat $C_4HN_3O_4Na_2$.

Beim Zusatz von zwei Molekülen Natriumaethylat zu einer alkoholischen Lösung von einem Molekül Violursäure geht die Farbe des zuerst gefällten hellroten Mononatriumsalzes in eine heliotropartige über, indem sich das Di-Natriumviolurat in fester Form bildet. Dasselbe wurde rasch abfiltriert und durch Nachwaschen mit Alkohol und Aether in reinem Zustande erhalten. Das auf diese Weise dargestellte Dinatriumviolurat bildet ein amorphes Pulver, dessen tiefrote wässrige Lösung, welche stark alkalisch auf Lackmus reagiert, sich deutlich von der violetten Lösung des Mononatriumviolurates unterscheidet, was sich auch beim Vergleich ihrer auf Seite 60b beschriebenen Absorptionspektren bestätigt. Eine Analyse des im Exsiccator getrockneten Salzes lieferte folgende Zahlen:

Ber. für $C_4HN_3O_4Na_2$ Na = 22.88 %
Gef. Na = 22.69 %.

Dikaliumviolurat $C_4HN_3O_4K_2$.

Durch Hinzufügen von zwei Molekülen Kaliumäthylat zu einer alkoholischen Lösung von einem Molekül Violursäure wird das primär gebildete blaue Mono-Kaliumviolurat in das tiefrote basische Salz verwandelt. Das rote Salz, welches, wie das Di-Natriumsalz, amorph ist, gibt wie das Di-Natriumsalz eine tiefrote Lösung von stark alkalischer Reaktion. Die Analyse des mit Alkohol und Aether gewaschenen Salzes ergab:

Ber. für $C_4HN_3O_4K_2$ K = 33.47 %
Gef. K = 33.26 %.

Dirubidiumviolurat $C_4HN_3O_4Rb_2$.

Aehnlich wie bei dem Kaliumsalz geht das in alkoholischer Lösung zuerst entstandene blaue Monometallsalz beim Zusatz eines zweiten Moleküls Rubidiumhydrats in alkoholischer Lösung in das basische tiefrote Dimetallsalz über, das in obenbeschriebener Weise gereinigt wurde.

Ber. für $C_4HN_3O_4Rb_2$ Rb = 12.57 %
Gef. Rb = 12.54 %.

Dicaesiumviolurat wurde auf dieselbe Weise dargestellt. Das primär gefällte himmelblaue Monometallsalz ging durch Hinzufügen des zweiten Moleküls Caesiumhydrats in alkoholischer Lösung in das tiefrote Dimetallsalz über. Die wässr. Lösung des Salzes ist ebenfalls tiefrot und reagiert stark alkalisch.

Di-Ammoniumviolurat $C_4HN_3O_4(NH_4)_2$.

Durch anhaltendes Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine absolute alkoholische Lösung von Violursäure geht die violette Farbe des primär gebildeten, im Alkohol suspendierten Monoammoniumsalzes in hellrot über. Es liegt nunmehr ein unbeständiges Diammoniumsalz vor. Dasselbe verliert schon an der Luft sehr leicht das zweite Molekül Ammoniak, wobei das Monoammonsalz zurückgebildet wird. Durch schnelles Abfiltrieren und Waschen mit Alkohol und Aether liess sich das Salz analysenrein isolieren.

Ber. für $C_4HN_3O_4(NH_4)_2$ NH_4 = 18.84 %
Gef. HH_4 = 18.47 %.

Aus dem Di-Natriumviolurat lassen sich durch Doppelzersetzung andere Dimetallviolurate darstellen, die ebenfalls fast sämmtlich tiefrot und mit

Ausnahme des Di-Cadmiumviolurats nahezu unlöslich in Wasser sind.

Di-Bariumviolurat $C_4HN_2O_4Ba$ entsteht sofort als roter amorpher Niederschlag beim Zusammenbringen einer Lösung des Dinatriumviolurats mit der entsprechenden Menge Bariumchlorid.

Ber. für $C_4HN_3O_4Ba$ Ba = 46.75 %
Gef. Ba = 46.44 %.

Die Di-Strontium- Calcium-Magnesium- und Bleiviolurate ähneln dem Dibariumsalz; sie wurden nicht analysiert.

Di-Cadmiumviolurat entsteht in concentrierter wässriger Lösung als amorphe rote Fällung, die sich ziemlich leicht in Wasser löst. Diese Lösung besitzt dieselbe Farbe wie die des Dinatriumviolurats.

Di-Mercuroviolurat $C_4HN_3O_4Hg'_2$.

Bringt man aequivalente Mengen von Dinatriumviolurat mit Mercuronitrat und etwas Natriumacetat in wässriger Lösung zusammen, so entsteht eine fast weisse, ganz schwach rotstichige Fällung, welche nach Waschen mit Wasser und Trocknen folgende Analyse ergab:

Ber. für $C_4HN_3O_4Hg'_2$ Hg' = 72.07 %
Gef. Hg' = 72.38 %.

Di-Mercuriviolurat $C_4HN_3O_4Hg''$ erhält man durch Fällen einer wässrigen Lösung von Dinatriumviolurat mit einer solchen von Quecksilberchlorid ebenfalls von fast weisser Farbe.

Ber. für $C_4HN_3O_4Hg''$ $Hg'' = 56.33\,\%$
Gef. $Hg'' = 56.11\,\%$.

Di-Silberviolurat $C_4HN_3O_4Ag_2$ entsteht analog als tief olivgrüner Niederschlag, welcher nach dem Abfiltrieren, Waschen und Trocknen folgenden Silbergehalt ergab:

Ber. für $C_4HN_3O_4Ag_2$ $Ag = 58.22\,\%$
Gef. $Ag = 58.43\,\%$.

3. Saure Salze der Violursäure.

Trotz der Angaben *Andreasch*'s[1]), dass die Violursäure bei partieller Neutralisation nur ein Gemisch des normalen Salzes mit freier, unveränderter Violursäure liefern soll, ist es mir dennoch gelungen, saure Violurate des Kaliums, Rubidiums und Caesiums, sowie des Silbers und Thalliums darzustellen, wenngleich diese sauren Salze keineswegs mit derselben Leichtigkeit wie die charakteristischen, gelben, sauren Alkalimetallsalze der Dimethylviolursäure erhältlich sind. Die sauren Violurate anderer Metalle darzustellen, gelang allerdings nicht. Neutralisiert man z. B. die Violursäure zur Hälfte mit Natron, so bekommt man beim Eindunsten kein einheitliches saures Salz, sondern stets ein Gemisch des neutralen Salzes mit unveränderter Säure, was sich dadurch zeigte, dass die freie Säure sich durch Alkohol entfernen liess, während der Rückstand aus dem reinen, neutralen Salz bestand. Beim Vermischen der Lösungen von Violursäure und Lithiumacetat war ebenfalls kein saures Salz zu erhalten.

[1]) Wien. Monatsh. 21, 281.

Saures Kaliumviolurat $(C_4H_2N_3O_4)_2HK$ wurde durch die Einwirkung von einem Molekül Kaliumhydrat auf zwei Moleküle Violursäure in heisser concentrierter wässriger Lösung dargestellt. Die dunkelviolette Lösung schied beim langsamen Abkühlen schöne tiefrote Krystalle ab, welche nach Abwaschen mit heissem absolutem Alkohol bei 125° C getrocknet wurden. Analyse:

Ber. für $(C_4H_2N_2O_4)_2HK$ K = 11.08 %
Gef. K = 11.51 %.

Saures Rubidiumviolurat $(C_4H_2N_3O_4)_2$ HRb lässt sich auf ähnliche Weise wie das Kaliumzalz in dunkelroten Nadeln erhalten, welche ebenfalls mit absolutem Alkohol gewaschen und bei 125° C getrocknet wurden.

Analyse:

Ber. für $(C_4H_2N_3O_4)_2HRb$ N = 21.07 %
Gef. N = 21.48 %.

Saures Caesiumviolurat $(C_4H_2N_3O_4)_2HCs$ wurde durch Einwirkung von vier Molekülen Violursäure auf ein Molekül Caesiumcarbonat in heisser concentrierter wässriger Lösung erhalten. Beim langsamen Abkühlen der sauren Lösung fielen feine dunkelrote Nadeln aus, welche jedoch noch durch Spuren von freier Violursäure verunreinigt waren und erst durch fortgesetztes Nachwaschen mit absolutem Alkohol rein erhalten wurden. Das bis zu constantem Gewicht getrocknete Salz ergab folgenden Stickstoffgehalt:

Ber. für $(C_4H_2N_2O_4)_2HCs$ N = 18.84 %
Gef. N = 18.62 %.

Saures Thalliumviolurat $(C_4H_2N_3O_4)_2HTl$ entsteht in Form hellgrüner Blättchen beim Zusammenbringen der ber. Mengen Violursäure und Thalliumhydrat in heisser concentrierter Lösung. Das Salz wurde wie oben weiter behandelt und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für $(C_4H_2N_3O_4)_2HTl$ Tl = 39.45 %
Gef. Tl = 39.22 %.

Saures Silberviolurat $(C_4H_2N_3O_4)_2HAg + 3H_2O$

Beim Zusammenbringen von zwei Molekülen Violursäure mit einem Molekül Silbernitrat erhält man anfangs ebenfalls eine weisse Fällung des neutralen Silbersalzes, das also primär auch aus saurer Lösung niederfällt und sogar ebenfalls durch Bildung von etwas Disilberviolurat bald grün wird. Lässt man nun dieses Salz einige Zeit in Berührung mit der freigewordenen Salpetersäure stehen, so scheiden sich neben dieser amorphen Fällung allmählig prachtvolle, rote, sechsseitige Tafeln ab, die sich leicht mechanisch von dem unveränderten grünen Salz trennen lassen. Beim Erhitzen zersetzen sie sich sehr leicht, weshalb sich eine Wasserbestimmung auf übliche Weise nicht ausführen liess. Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge des lufttrockenen Salzes im Vacuum über Phosphorpentoxyd entwässert, wobei die hellrote Farbe des wasserhaltigen Salzes in dunkelrot überging. Analyse:

Für die Formel $(C_4H_2N_3O_4)_2HAg + 3H_2O$.
Ber. für 3 Mol. H_2O = 11.37 %
Gef. H_2O = 11.11 %.

Ag- und N-Bestimmung des entwässerten Salzes.

Ber. Ag = 25.65 % N = 19.95 %
Gef. Ag = 25.41 % N = 20.17 %.

Dasselbe Salz entstand auch durch Vermischen von zwei Molekülen Violursäure und einem Molekül Silbernitrat in alkoholischer Lösung als ein rotes amorphes Pulver; im ersten Augenblick fällt zwar anscheinend auch hier das weisse Monosilbersalz nieder, das aber bald in das rote Salz übergeht.

Analyse des lufttrockenen Salzes:

Ber. für $(C_4H_2N_3O_4)_2HAg$ Ag = 25.65 %
Gef. Ag = 25.93 %.

Dieses saure Silbersalz bildet sich sogar in gewisser Menge aus Natriumviolurat und Silbernitrat, also in ursprünglich neutraler Lösung. Denn da hierbei das neutrale weisse Silberviolurat partiell in basisches grünes Disilbersalz übergeht, wird etwas Salpetersäure frei, und diese bewirkt, dass die gefällten Silbersalze bei längerer Berührung mit der sauren Mutterlauge sich auch partiell in die roten Krystalle des sauren Silbersalzes umwandeln, so dass man schliesslich ein Gemisch von basischem, neutralem und saurem Silberviolurat erhält. Diese merkwürdigen Farbenerscheinungen beobachtet man am besten, wenn man eine heisse, concentrierte Lösung des Natriumvioluras mit einer solchen von Silbernitrat versetzt. Hierbei bekommt man zuerst das weisse Salz, welches alsbald in das grüne übergeht; beim Stehenlassen treten daneben nach mehreren Stunden schöne rote durchsichtige sechs-

seitige Tafeln ab, welche dem unveränderten neutralen Silberviolurat beigemischt sind. Die roten Krystalle wurden abgetrennt und erwiesen sich durch Analyse als das saure Silberviolurat:

Ber. für $(C_4H_2N_3O_4)_2HAg+3H_2O$ Ag = 22.73 %
Gef. Ag = 22.86 %.

II. Monomethylviolurate.

Die Monomethylviolursäure, welche nach der Vorschrift von *Andreasch*[1]) erhalten wurde, liefert Monometall-, Dimetall- und saure Salze von ziemlich verschiedener Farbe. Die sauren Salzen lassen sich jedoch nur schwierig und in geringer Zahl darstellen. Die neutralen Natrium- Kalium- Ammonium- Calcium- Barium- Strontium- Blei- Cadmium- und Zink-Salze sind von *Andreasch* schon beschrieben, aber auch von mir dargestellt worden. Ihre Farben finden sich, samt denen der folgenden bisher unbekannten Salze in den Tafeln auf Seite 15—17 dieser Arbeit angegeben.

1. Monometall-Methylviolurate (neutrale Salze).

Lithiummethylviolurat $C_5H_4N_3O_4Li$ entsteht in Form hell carmoisinroter Nadeln beim Zusammenbringen aequivalenter Mengen der Säure und des Lithiumacetats in wässriger Lösung. Eine Analyse des bei 115° getrockneten Salzes ergab folgendes:

[1]) Monatsh. für Chemie 31. 281.

Ber. für $C_5H_4N_3O_4Li$ Li = 3.95 %
Gef. Li 3.81 %.

Dasselbe Salz wurde auch als hellroter amorpher Niederschlag beim Zusammenbringen der berechneten Mengen von Lithiumäthylat und Monomethylviolursäure in absolut alkoholischer Lösung erhalten. Nach Abwaschen mit Alkohol ergab es bei der Analyse:

Ber. für $C_5H_2N_3O_4Li$ Li = 3.95 %
Gef. Li = 4.08 %.

Natriummethylviolurat $C_5H_4N_3O_4Na$. Das aus wässriger Lösung nach *Andreasch* erhaltene Salz bildet rote Nadeln; bringt man äquivalente Mengen von Natriumäthylat und Methylviolursäure in alkoholischer Lösung zusammen, so erhält man es als amorphen roten Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen folgenden Natriumgehalt ergab:

Ber. für $C_5H_4N_3O_4Na$ Na = 11.91 %
Gef. Na = 11.89 %.

Kaliummethylviolurat $C_5H_4N_3O_4K$ entsteht aus äquivalenten Mengen alkoholischer Lösungen von Kaliumäthylat und der Säure als blauvioletter amorpher Niederschlag, welcher auch auf übliche Weise ausgewaschen, getrocknet und analysiert wurde:

Ber. für $C_5H_4N_3O_4K$ K = 18.66 %
Gef. K = 18.87 %.

Rubidiummethylviolurat krystallisiert aus wässriger Lösung in schönen blauvioletten Nadeln. Aus äquivalenten Mengen der Säure und Rubidiumhydrat in alkoholischer Lösung erhält man es in Form eines amorphen blauvioletten Niederschlags.

Caesiummethylviolurat wurde auf ähnliche Weise in wässriger und in alkoholischer Lösung dargestellt und aus dem ersteren Lösungsmittel in blauvioletten Nadeln, aus dem letzteren als lichtblauviolettes amorphes Pulver erhalten.

Ammoniummethylviolurat krystallisiert aus seiner wässrigen Lösung in roten Nadeln. Durch Einleiten von trockenem Ammoniak in eine alkoholische Lösung der Säure erhält man zuerst einen blauvioletten Niederschlag, welcher jedoch nach kurzer Zeit tiefrot wird, indem das Monammonsalz in das später zu beschreibende Diammonsalz übergeht.

Berylliummethylviolurat entsteht beim Kochen der Säure mit der äquivalenten Menge von Berylliumhydrat. Die violette verdünnte Lösung wird beim Eindunsten tiefrot und liefert beim Abkühlen kleine rotbraune Nadeln.

Die neutralen Mg-, Ca-, Sr-, Cd-, Ba-, Pb- und Zn-salze der Monomethylviolursäure entstehen leicht durch Doppelzersetzung von äquivalenten Mengen des Monomethylviolursauren Natriums mit den betr. Metall-Salzen. Sie besitzen alle eine mehr oder minder hellrote Farbe.

Mercuromethylviolurat entsteht beim Vermischen wässriger Lösungen von Mercuronitrat und Natriummethylviolurat unter Zusatz von etwas Natriumacetat als weisse Fällung, welche in kurzer Zeit eine sehr schwach rote Farbe annimmt.

Mercurimethylviolurat, auf ähnliche Weise dargestellt, scheidet sich als feinverteilte Fällung aus. Die Farbe ist auch zuerst fast rein weiss, nimmt aber, wenn das Salz in Berührung mit der Mutterlauge gelassen wird, ebenfalls bald eine sehr schwach rötliche Nuance an.

Thalliummethylviolurat $C_5H_4N_3O_4Tl$. Versetzt man eine Lösung von Thalliumhydrat mit der berechneten Menge der Säure und engt die violette Lösung ein, so erhält man hellrote Blättchen, welche bei 115° getrocknet und analysiert wurden.

Ber. für $C_5H_4N_3O_4Tl$ Tl = 54.54 %
Gef. Tl = 54.70 %.

Silbermethylviolurat $C_5H_4N_3O_4Ag$ wurde stets nur als ein schmutzig graugrüner Niederschlag beim Zusammenbringen der berechneten Menge des Natriumsalzes und Silbernitrat in wässriger Lösung erhalten. Nach Waschen mit Alkohol und Aether und Trocknen ergab das Salz einen Silbergehalt, welcher der obigen Formel ziemlich entspricht.

Ber. für $C_5H_4N_3O_4Ag$ Ag = 38.84
Gef. Ag = 39.57.

Da jedoch die Mutterlauge der ursprünglich neutralen Lösung stets deutlich sauer regiert, also kleine Mengen freier Salpetersäure enthält, wird das Salz, ähnlich dem unreinen Silberviolurat, wohl eine kleine Menge Disilbersalz enthalten und demselben seine grüne Farbe verdanken. Wahrscheinlich ist das reine Silbermethylviolurat also ebenfalls weiss.

2. Dimetallmethylviolurate (basische Salze)

sind mit Ausnahme des braungelben Lithiumsalzes und der farblosen Quecksilbersalze sämmtlich tiefrot.

Di-Lithiummethylviolurat $C_5H_3N_3O_4Li_2$. Durch tropfenweisen Zusatz einer alkoholischen Lösung von zwei Molekülen Lithiumäthylat zu einer solchen von einem Molekül Methylviolursäure erhält man anfangs einen hell carmoisinroten Niederschlag des Monometallsalzes, der durch weitere Zugabe des Lithiumäthylats in das braungelbe Dimetallsalz übergeht. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit absolutem Alkohol und Aether ergab es bei der Analyse:

Ber. für $C_5H_3N_3O_4Li$ Li = 7.65 %
Gef. Li = 7.49 %.

Das Salz reagiert stark alkalisch.

Di-Kaliummethylviolurat $C_5H_3N_3O_4K_2$ lässt sich auf ähnliche Weise erhalten und reinigen;

es bildet einen roten Niederschlag. Eine Kalibestimmung ergab:

Ber. für $C_5H_3N_3O_4K_2$ K = 31.57 %
Gef. K = 31.52 %

Di-Natrium-, Di-Rubidium- und Di-Caesium-Methylviolurate wurden auch auf obige Weise dargestellt. Auch hierbei findet ein Farbenübergang von den blauvioletten Monometallsalze in die secundär entstehenden tiefroten Dimetallsalze statt.

Di-Ammoniummethylviolurat. Leitet man anhaltend trockenes Ammoniakgas in eine absolut alkoholische Lösung der Säure, so entsteht aus dem anfangs gefällten blauvioletten Monammonsalz nach längerer Zeit das hellrote Diammoniumsalz. An der Luft verliert dasselbe so rasch Ammoniak unter Rückbildung des Monammonsalzes, dass es nicht analysiert werden konnte.

Di-Thalliummethylviolurat wird durch Behandeln der Monomethylviolursäure mit überschüssigem Thalliumhydrat in wässriger Lösung und Concentrieren der tiefroten Lösung im Vacuumexsiccator in Form dunkelroter Blättchen erhalten.

Die übrigen Dimetall-Methylviolurate wurden durch Doppelzersetzung dargestellt. Ihre Farben sind in der Tabelle auf Seite 15 angegeben.

3. Saure Methylviolurate.

Kaliumsalz $(C_5H_4N_3O_4)_2HK$. Dieses Salz entsteht in Form schön hellroter Blättchen, wenn man eine heisse concentrierte wässrige Lösung der Monomethylviolursäure zur Hälfte mit Kali sättigt

und wird auf ähnliche Weise, wie das nicht methylierte Salz gereinigt. Nach dem Trocknen bis zur Gewichtsconstanz wurde es analysiert.

Ber. für $(C_5H_4N_3O_4)_2HK$ K = 10.26 %
Gef. K = 10.37 %.

Thalliumsalz $(C_5H_4N_3O_4)_2HTl$. Wird ein Molekül Thalliumhydrat mit zwei Molekülen Monomethylviolursäure in concentrierter wässriger Lösung versetzt, so scheidet sich das saure Thalliumsalz in roten Blättchen aus.

Ber. für $(C_5H_4N_3O_4)_2HTl$ N = 15.41 %
Gef. N = 15.60 %.

Die sauren Salze der Methylviolursäure mit den übrigen Metallen waren aus den bei der Besprechung der Violursäure erörterten Gründen ebensowenig zu erhalten, als die entsprechenden sauren Violurate.

III. Dimethylviolurate.

Bereits von *Andreasch*[1]) und *Techow*[2]) sind die Salze dieser Säure mit folgenden Basen dargestellt worden: Na, K, (saures und neutrales Salz) NH_4, Ba, Sr, Mg, Zn, Cd, Pb. Ich habe ausser diesen Dimethylvioluraten auch noch sämmtliche übrige Salze mit farblosen Metallionen isoliert. Die Farben dieser Salze sind auf S. 15—17 wiedergegeben.

---

[1]) Monatsh. für Chemie 16. 25.
[2]) Berl. Ber. 28. 3082.

1. Neutrale Dimethylviolurate.

Lithium-Dimethylviolurat $C_6H_6N_3O_4Li$. entsteht in wässr. Lösung durch Vermischen von Dimethylviolursäure und Lithiumacetat in beliebigen Verhältnissen in prachtvollen, hell carmoisinroten Nadeln. Dieselben wurden bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und analysiert.

Ber. für $C_6H_6N_3O_4Li$ Li = 3.66 %
Gef. Li = 3.61 %.

Durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen von Säure und Lithiumäthylat in alkoholischer Lösung scheidet es sich als hell carmoisinrotes Pulver aus, welches nach dem Waschen mit Alkohol und Aether folgenden Lithiumgehalt ergab:

Ber. Li = 3,66 %
Gef. Li = 3,72 %.

Natrium-Dimethylviolurat $C_6H_6N_3O_4Na$ wurde sowohl in wässriger wie auch in alkoholischer Lösung dargestellt. Das durch Natriumäthylat erhaltene Salz bildet einen hell carmoisinroten Niederschlag von der obigen Zusammensetzung.

Ber. für $C_6H_6N_3O_4Na$ Na = 11.11 %
Gef. Na = 10.97 %.

Rubidium-Dimethylviolurat $C_6H_6N_3O_4Rb$. Aequivalente Mengen Dimethylviolursäure und Rubidiumhydrat wurden zusammengebracht und die tiefviolette Lösung eingeengt, wobei sich schöne blauviolette Nadeln ausschieden. Das in alkoholischer Lösung dargestellte Salz bildet einen blauvioletten Niederschlag, der mit folgendem Ergebnis analysiert wurde:

Ber. für $C_6H_6N_3O_4Rb$ N = 15.60 %
Gef. N = 15.48 %.

Caesiumsalz; auf dieselbe Weise dargestellt, scheidet sich aus Wasser in himmelblauen Nadeln, aus Alkohol als amorpher Niederschlag von nahezu gleicher Farbe aus.

Berylliumsalz. Durch Auflösen von Berylliumhydrat in der berechneten Menge Dimethylviolursäure wurde eine tiefviolette Lösung erhalten, welche beim Einengen im Vacuumexiccator braunrote Täfelchen des neutralen Salzes absetzte.

Mercuro- und Mercurisalz wurden durch Doppelzersetzung des Natriumsalzes mit Mercuro- resp. Mercurinitrat erhalten. Beide Salze waren anfangs rein weiss, wurden jedoch bald schwach rötlich.

Thalliumsalz bildet sich leicht aus einem Molekül Thalliumhydrat und einem Molekül der Säure in wässriger Lösung und besitzt eine dunkelrote Farbe.

Silbersalz $C_6H_6N_3O_4Ag$ scheidet sich in Form stahlblauer Nadeln beim Zusammenbringen der wässrigen Lösungen von Natrium-Dimethylviolurat und Silbernitrat aus. Hierbei entsteht zuerst stets eine amorphe weisse Fällung, die jedoch so unbeständig ist, dass sie in wenigen Augenblicken in das stahlblaue krystallinische Salz übergeht. Trotz zahlreicher Versuche liess sich das weisse Salz weder in wässriger, noch in alkoholischer Lösung, selbst nicht weit unter 0° isolieren.

Das Filtrat des blauen Silbersalzes reagiert vollkommen neutral, während die entsprechenden Filtrate des Silberviolurats und Monomethylviolurats, wie schon erwähnt, stark sauer reagieren, was beweist, dass bei der Violursäure und Monomethylviolursäure die Imidwasserstoffatome teilweise gegen Silber ausgetauscht werden.

Die übrigen Dimethylviolurate von Metallen mit farblosen Jonen wurden durch Doppelzersetzung erhalten und sind meist rot gefärbt.

2. Saure Dimethylviolurate.

Die Dimethylviolursäure zeichnet sich im Gegensatz zur Violursäure und Monomethylviolursäure durch die Leichtigkeit aus, mit welcher sie saure Salze bildet. Den schon von *Andreasch* dargestellten sauren Natrium und Kaliumsalzen habe ich noch die Ammonium-, Rubidium-, Caesium- und Thallium-Salze hinzugefügt. Dieselben erhält man, wenn man Dimethylviolursäure zur Hälfte mit den entsprechenden Basen sättigt; sie krystallisieren beim Abdampfen leicht und sind sämmtlich orangegelb, mit einziger Ausnahme des roten Silbersalzes.

Saures Silberdimethylviolurat $(C_6H_5N_3O_3)_2HAg$. Bringt man zwei Moleküle Dimethylviolursäure mit einem Molekül Silbernitrat zusammen, so erhält man das bisher unbekannte saure Silbersalz. Es krystallisiert aus Wasser in schönen durchsichtigen, deutlich ausgebildeten roten Nadeln, welche bei 115° getrocknet, folgenden Silbergehalt ergaben:

Ber. für $(C_6H_6N_3O_4)_2HAg$ Ag = 22.64 %
Gef. Ag = 22.43 %.

Absorptionspektra der verschiedenen Violurate.

A) Mononatriumsalze. Die Absorptionspektren von verdünnten Lösungen der Mono-Natriumsalze der Violursäure, der Mono- und der Di-Methylviolursäure sind einander überaus ähnlich, wie sich auch aus der graphischen Darstellung auf Seite 60a ergibt. Der einzige Unterschied besteht darin, dass das Natriumsalz der Monomethylviolursäure eine etwas stärkere Absorption des roten Lichts bewirkt. Bei concentrierten Lösung tritt dieser Unterschied noch deutlicher hervor, indem die Absorptionsbänder schärfer definiert sind.

Verdünnte Lösungen.

Salz	Grenze des Absorptionsbandes nach d. Roten hin	Maximum der Intensität
Na-Violurat	$\lambda = 5900$	$\lambda = 5500$
Na-Methylviolurat	$\lambda = 6060$	$\lambda = 5360$
Na-Dimethylviolurat	$\lambda = 6100$	$\lambda = 5400$

Concentrirte Lösungen.

Na-Violurat	$\lambda = 6000$	$\lambda = 5400$
Na-Methylviolurat	$\lambda = 6100$	$\lambda = 5360$
Na-Dimethylviolurat	$\lambda = 6120$	$\lambda = 5400$

B) Dinatriumsalze liefern in wässrigen Lösungen Absorptionspektren, deren Bänder nicht

scharf abgegrenzt sind. Die Lösungen unterscheiden sich jedoch von denen der Mono-Natriumviolurate dadurch, dass sie eine stärkere Absorption des brechbareren Teils des Spektrums zeigen. Unter sich sind sie nur insofern verschieden, als das Monomethylderivat die roten Strahlen etwas stärker absorbiert.

Verdünnte Lösungen.

Salz	Grenze d. Absorption nach dem Roten hin	Maxima der Intensität
Di-Na-Violurat	$\lambda = 5800$	
Di-Na-Methylviolurat	$\lambda = 6030$	

Concentrierte Lösungen.

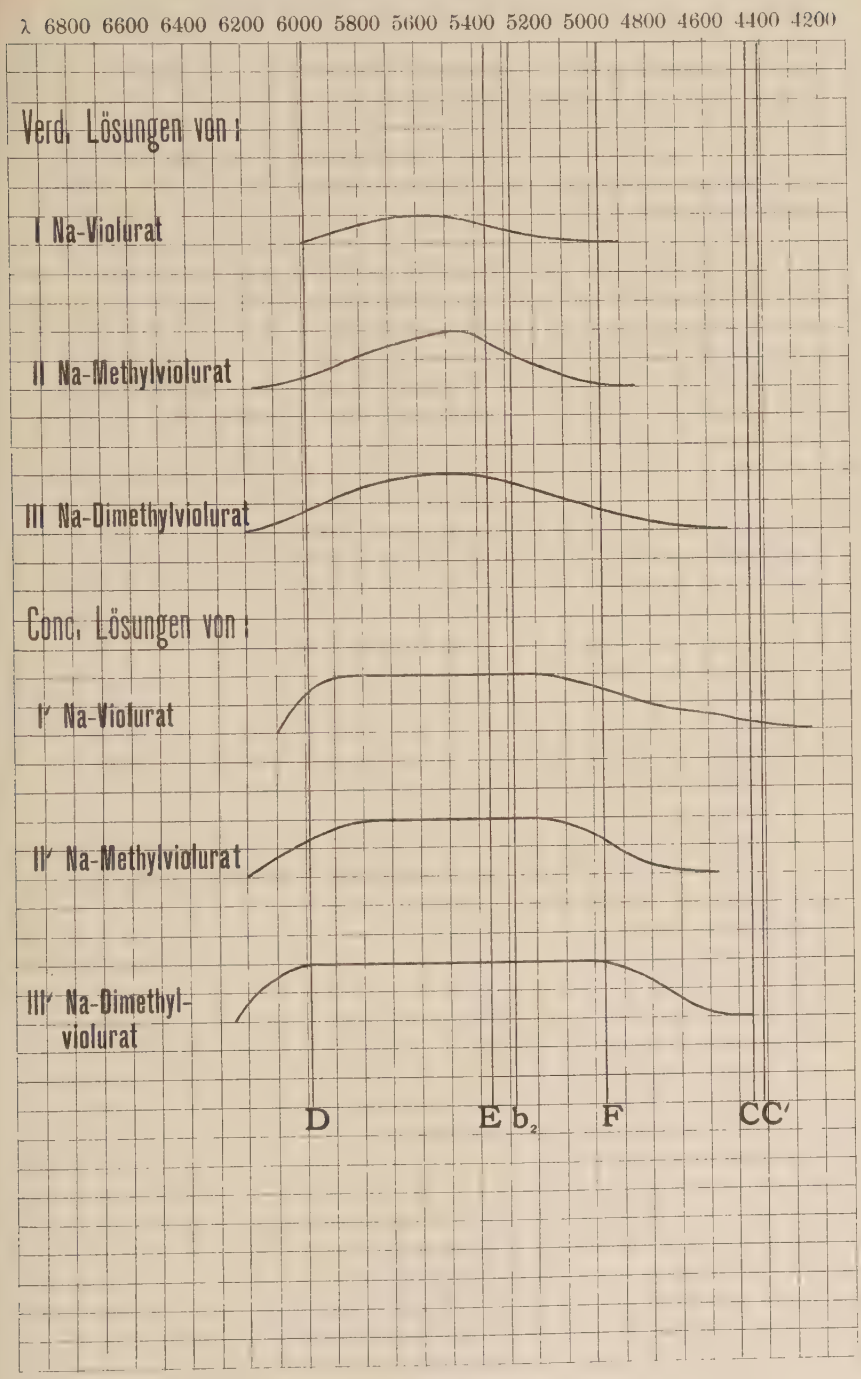
Di-Na-Violurat	$\lambda = 5900$	$\lambda =$ ca. 5600
Di-Na-Methylviolurat	$\lambda = 6060$	$\lambda =$ ca. 5700

Pyridinlösungen der verschiedenen Silberviolurate.

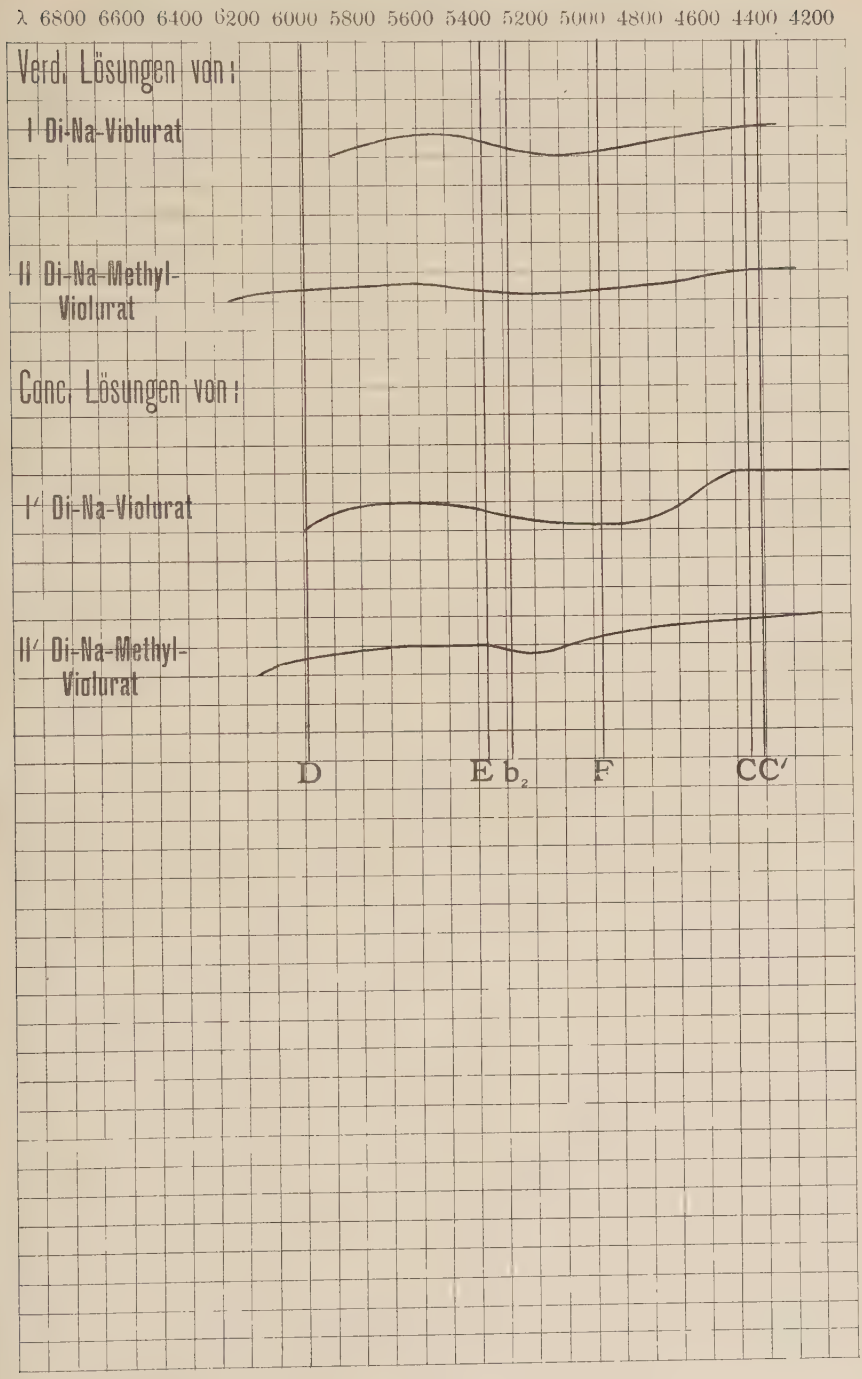
Sämmtliche Silbersalze der Violursäuregruppe lösen sich in Pyridin mit blauer bezw. grüner Farbe leicht auf. Das durch etwas Di-Silbersalz grüngefärbte Mono-Silberviolurat bildet eine Pyridinlösung, deren Farbe von der des reinen weissen Salzes kaum verschieden ist; beim Vergleich der Absorptionspektra der verdünnten Lösungen des rein weissen und des grünen Salzes bestand der einzige geringe Unterschied darin, dass sich das Absorptionsband bei letzterem etwas weiter

nach dem Roten hin erstreckte, als beim ersteren. Dagegen unterscheiden sich die Pyridinlösungen der sauren Silberviolurate sowie der Disilberviolurate schon durch ihre Farbe deutlich von einander und von den Monosalzen. Zum Zwecke eines genauen Vergleichs wurden die Absorptionspektra bei mehreren Verdünnungen untersucht. Die Kurven auf Seite 60c zeigen die Lage der Absorptionsbänder und Spektrengrenze auf Grund der Fraunhofer'schen Linien. Wie man auch durch Vergleich mit der Tafel auf S. 60a u. 60b erkennt, unterscheiden sich die Pyridinlösungen der Silbersalze von den wässrigen Lösungen anderer Violurate dadurch, dass sie eine scharf bestimmte Absorption zeigen, besonders in concentrierter Lösung, in welcher die Absorption auf der Seite der grösseren Wellenlänge besonders deutlich abgegrenzt ist. Die sauren Silbersalze der Violursäure und der Dimethylviolursäure zeichnen sich durch eine starke Absorption der violetten Strahlen aus. Bei den Dimethylderivaten liegt die Grenze bei $\lambda = 4600$ und bei den nicht substituierten Salzen bei $\lambda = 3500$. Die Lage der stärksten Intensität liegt im grün bei $\lambda = 6100$ bezw. bei $\lambda = 6250$.

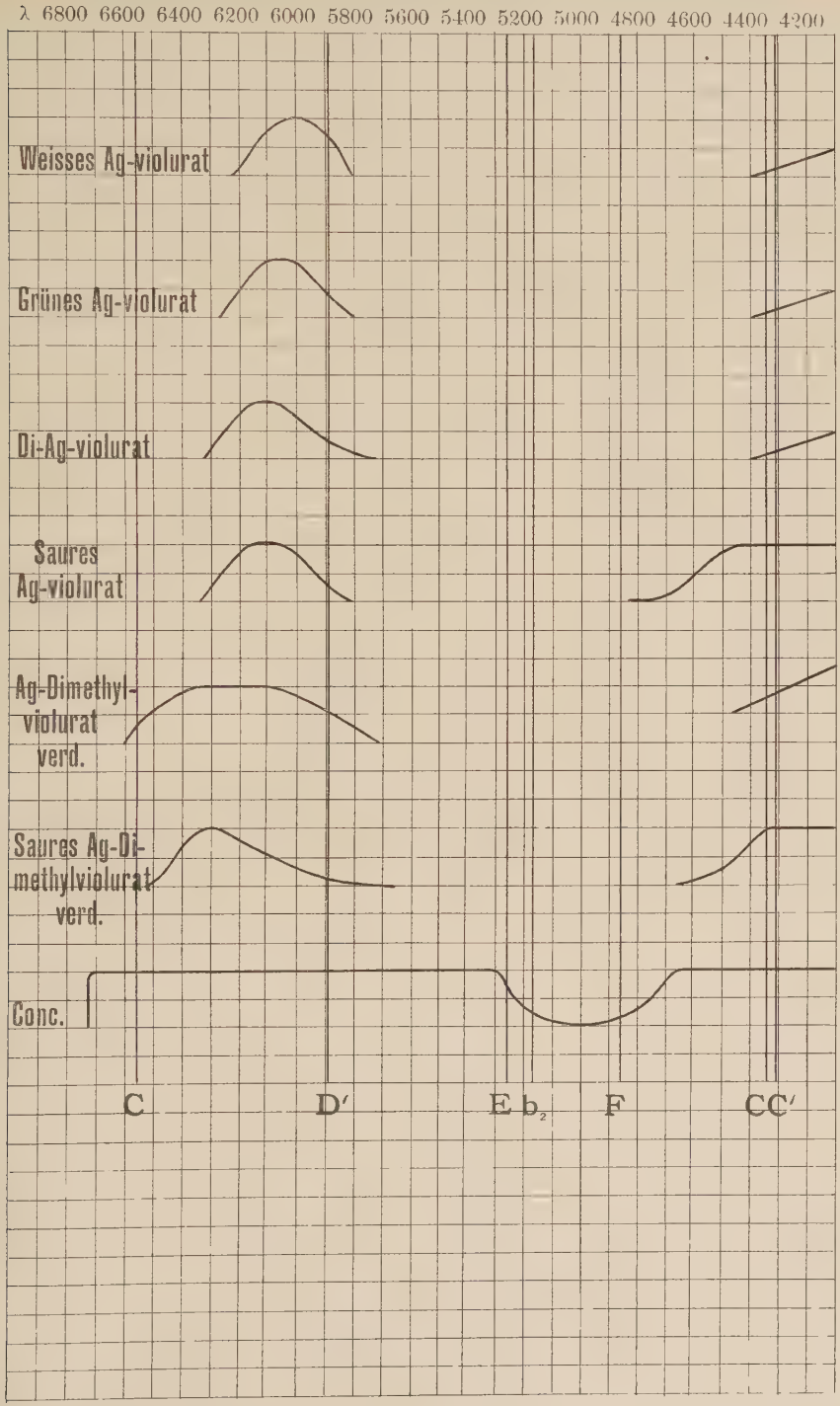
Absorptionsspektra von Mononatrium-Violuraten.



Absorptionsspektra von Dinatrium-Violuraten.



Absorptionsspektra von Silberviolluraten in Pyridinlösung.



Farbenänderung der Violurate.

Wenn man die Alkalisalze der Violursäure und Monomethylviolursäure mit einem Metallatom an der Luft erhitzt, zeigen sie alle keine Farbänderung, sie werden nur bei etwa 140° durch Zersetzung missfarbig. Erhitzt man sie aber mit einem grossen Ueberschuss von Benzol im zugeschmolzenen Rohre über 100°, so erleiden sie alle eine mehr oder minder ausgesprochene Farbenänderung. Die Temperatur, bei welcher der Farbenumschlag stattfindet, ist nicht immer die gleiche; sie war sogar merkwürdigerweise bei verschiedenen Versuchen mit einem und demselben Salz etwas verschieden. Ferner fand der Farbenumschlag bei Gegenwart einer geringen Menge Jods, oder noch besser jodhaltigen Benzyljodids meist bei tieferer Temperatur und in kürzerer Zeit statt. Beim Erhitzen der reinen Salze unter Benzol war der Farbenwechsel am deutlichsten meist zwischen 135°—140° C. Bei Gegenwart einer geringen Spur von jodhaltigem Benzyljodid schlug die Farbe oft schon zwischen 105°—110° C. um. Stets findet aber dieser Uebergang der Farbe allmählig, meist erst nach vielen Stunden vollständig statt. Dies erkennt man daran, dass häufig noch unveränderte Flecke der ursprünglichen Salze neben denen der bereits umgewandelten Salze vorhanden sind. Alle Versuche, diese abnormen Salze direct in die ursprünglichen zurückzuverwandeln, blieben erfolglos. Dies gelang nur, wenn man sie in Wasser löste und die Lösung zur Krystallisation eindampfte, oder auch, wenn sie längere Zeit an feuchter Luft stehen blieben.

A) Umlagerung bei Violuraten.

Rotes Kaliumviolurat aus blauviolettem Salz. Sowohl das aus wässriger Lösung als auch das aus alkoholischer Lösung dargestellte Kaliumviolurat von blauvioletter Farbe geht beim Erhitzen mit Benzol im zugeschmolzenen Rohre auf 135^0—140^0 C. in ein hellrotes, völlig amorphes Pulver über, welches genau die Farbe des Dikaliumviolurats besitzt, das man durch Zusatz von zwei Molekülen Kaliumäthylat zu einem Molekül Violursäure in alkoholischer Lösung erhalt. Dieses rote Monokaliumviolurat wurde bis zu konstantem Gewicht getrocknet und analysiert.

Ber. für $C_4H_2N_3O_4K$ K = 20.00 %
Gef. K = 20.17 %.

Rotes Rubidium- und Caesiumviolurat aus dem violetten bezw. blauen Salz entsteht beim Erhitzen mit Benzol im zugeschmolzenen Rohre auf ganz dieselbe Weise; die beiden neuen Salze besitzen eine tiefrote Farbe wie Dirubidium- und Dicaesiumviolurat.

Natriumviolurat. Beim Erhitzen des aus wässriger oder alkoholischer Lösung dargestellten wasserfreien Natriumviolurats findet nur eine geringe Farbenänderung statt; das ursprüngliche rote Salz wird nämlich nur etwas blasser und nimmt damit die Farbe des Dinatriumviolurats an. Eine Analyse des mit Benzol erhitzten Salzes ergab folgenden Natriumgehalt.

Ber. für $C_4H_2N_3O_4Na$ Na = 12.84 %
Gef. Na = 12.63 %.

Braungelbes Lithiumviolurat aus rotem Salz entsteht unter denselben Bedingungen; in diesem Falle ist auch die Farbe, die das erhitzte Salz annimmt, gleich der des Dimetallsalzes; denn Dilithiumviolurat ist braungelb.

Mercuro- und Mercuriviolurat.

Beim Erhitzen dieser weissen Salze unter Benzol werden beide schwach carminrot, d. h. ebenfalls von derselben Farbe wie die Dimetallsalze.

Die Salze der Violursäure mit den Erdalkalimetallen zeigten beim Erhitzen unter Benzol keinen merklichen Farbenumschlag, was sich dadurch erklärt, dass die Di-Salze dieser Metalle den Monosalzen nahezu gleich gefärbt sind. Aus diesem Grunde würde eine etwaige molekulare Umlagerung sich colorimetrisch nicht verfolgen lassen.

B) **Umlagerung bei Methylvioluraten.**

Dunkelrotes Kaliummethylviolurat $C_5H_4N_3O_4K$ aus blauviolettem Salz in analoger Weise durch Erhitzen unter Benzol gebildet, besitzt genau die Farbe des aus zwei Molekülen Kaliumäthylat und einem Molekül Monomethylviolursäure entstehenden Dikalium-Methylvioluats. Eine Analyse des erhitzten Salzes ergab:

Ber. für $C_5H_4N_3O_4K$ K = 18.66 %
Gef. K = 18.65 %.

Weitere Versuche mit Monomethylviolursäure wurden nicht ausgeführt, da die Säure ein ziemlich kostbares Material ist.

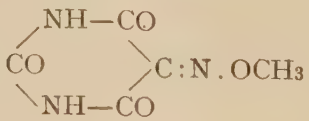
Dimethylviolurate ändern ihre Farbe nicht beim Erhitzen mit Benzol im Einschmelzrohre; wenigstens lieferten die Versuche mit den Li, Na, K, Rb, Cs und (NH_4) Salzen alle negative Resultate.

Dass die Farbe der umgewandelten Salze stets gleich der der entsprechenden Diviolurate ist, ergiebt sich aus folgender tabellarischer Zusammenstellung:

Monometallsalze			Dimetallsalze
Salz	Farbe des ursprüngl. Salzes	Farbe des erhitzten Salzes	
K-Violurat	Blauviolett	Hellrot	Hellrot
Rb „	Blauviolett	Hellrot	Hellrot
Cs „	Himmelblau	Hellrot	Hellrot
Li „	Carminrot	Braungelb	Braungelb
Hg „	Weiss	Schwachrot	Schwachrot
Hg „	Weiss	Schwachrot	Schwachrot
K-Monomethylviolurat	Blauviolett	Dunkelrot	Dunkelrot

Aether der Pseudo-Violursäure und deren Salze.

Ψ-Violursäuremethylaether



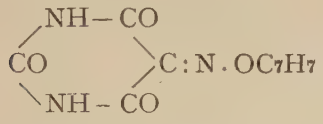
entsteht aus Silberviolurat und Methyljodid nach *Guinchard*, jedoch in sehr schlechter Ausbeute; z. B. wurde aus 20 gr. Silbersalz höchstens 1 gr. des reinem Produkts erhalten. Versuche, durch Veränderung der Bedingungen diesen Aether in grösserer Ausbeute zu erhalten, hatten wenig Erfolg; in etwas grösserer Ausbeute und reinerem Zustande entsteht er, wenn man Benzonitril statt des von *Guinchard* empfohlenen abs. Aethers als Lösungsmittel anwendet. Ich bestimmte die Dissociationsconstante des schwach sauer reagierenden Körpers.

Leitfähigkeit bei 25°.

v =	256	512	1024
μ =	2.41	3.38	4.76
k =	0.000000185	183	182

K im Mittel = 0.0000183.

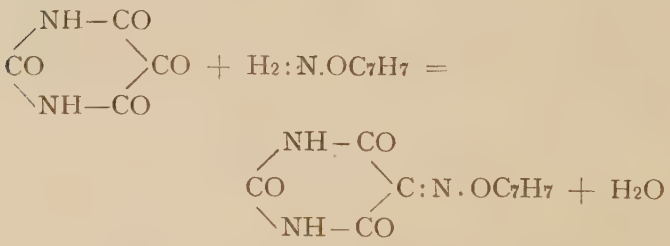
Ψ-Violursäure-Benzyläther.



wurde zuerst durch mehrstündiges Kochen von fein gepulvertem Silberviolurat mit überschüssigem Benzyljodid in benzolischer Lösung auf dem Wasserbade dargestellt, wobei man aus 10 gr. Silbersalz 0.8 gr. des reinen Produkts erhielt. Der aus Benzol umkrystallisierte Aether bildet schöne, weisse Blättchen, welche in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich sind. Die wässrige Lösung reagiert deutlich sauer auf Lackmus. Eine Analyse ergab folgende Werte:

Ber. für $C_4H_2N_3O_4,C_7H_7$	Gefunden
C = 53.44 %	C = 53.59 %
H = 3.64 %	H = 3.82 %
N = 17.00 %	N = 17.77 %.

Viel bequemer, und nahezu quantitativ erhält man aber diesen Aether aus Alloxan und β-Benzylhydroxylamin

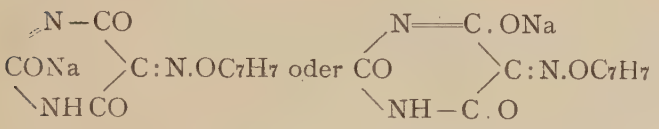


durch welche Synthese zugleich seine Constitutionsformel sicher bewiesen wird. Fein zerriebenes reines Alloxan wird in absolutem Alkohol gelöst und mit einem geringen Ueberschuss von freien α-Benzylhydroxylamin in alkoholischer Lösung 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Beim langsamen Verdunsten bleibt ein dunkelroter Sirup zurück, welcher direkt kaum zur Krystallisation gebracht werden kann, aber mit Wasser umgerührt, zu schönen weissglänzenden Blättern erstarrt, während das Wasser durch Auflösen eines stets nebenbei gebildeten Farbstoffs sich tiefrot färbt. Nach ein- bis zweimaligen Umkrystallisieren aus 60% Alkohol und schliesslich aus Benzol wurde das Produkt rein erhalten und mit dem aus Silberviolurat und Benzyljodid erhaltenen Aether identifiziert.

Ber. für $C_4H_2N_3O_4,C_7H_7$	Gefunden
C = 53.44 %	C = 53.67 %
H = 3.64 %	H = 3.78 %
N = 17.00 %	N = 16.85 %.

Monometallsalze des Ψ-Violursäurebenzyläthers.

Mononatriumsalz.



Versetzt man ein Molekül des Aethers in wässrig-alkoholischer Lösung mit einem Molekül Natriumhydrat, so wird die Lösung beinahe neutral und reagiert kaum merklich alkalisch auf Lackmus. Jedoch zersetzte sich die Lösung beim Eindunsten teilweise, ohne ein gut characterisiertes Salz zu hinterlassen. Deshalb wurde ein Molekül Ψ-Violursäurebenzyläther in absolutem Alkohol gelöst und mit einem Molekül Natriumäthylat versetzt. Man erhält sofort eine weisse Fällung, welche jedoch so fein verteilt ist, dass sie sich sehr schwer filtrieren lässt. Am besten behandelt man sie wiederholt mit absolutem Alkohol, lässt stehen, decantiert, und filtriert schliesslich durch Asbest. Man wäscht dann mit absolutem Aether und trocknet im Exsiccator. Eine Analyse ergab folgenden Wert:

Ber. für $C_4HN_3O_4Na,C_7H_7$ Na. = 8.50 %
Gef. Na. = 8.59 %.

Dieses Salz reagiert in wässriger Lösung fast neutral auf Lackmus.

Kaliumsalz. $C_4HN_3O_4KC_7H_7$. Dieses Salz wurde in ähnlicher Weise wie das Natriumsalz dargestellt und gereinigt. Es ist ebenfalls farblos und lieferte folgende Analyse:

Ber. für $C_{11}H_8NO_3.K$ K = 13.68 %
Gef. K = 13.95 %.

Ammoniumsalz. $C_4HN_3O_4(NH_4),C_7H_7$. Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine absolut alkoholische Lösung des Aethers bekommt man zuerst schöne weisse Blättchen des Monammoniumsalzes. Analyse:

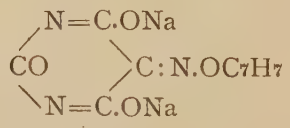
Ber. für $C_{11}H_8O_3N.NH_4$: NH_4 = 6.81 %
Gef. (NH_4) = 6.63 %.

Silbersalz. $C_4HN_3O_4AgC_7H_7$. Durch Zusatz der berechneten Menge Silbernitrat zur Lösung des Aethers in der molekularen Menge Natriumaethylat entsteht ein gelblich weisser Niederschlag des Silbersalzes.

Ber. für $C_{11}H_8O_3N.Ag$ Ag. = 30.51 %
Gef. Ag. = 30.52 %.

Dimetallsalze des Ψ-Violursäurebenzyläthers.

Dinatriumsalz



Beim Vermischen einer absolut alkoholischen Lösung von einem Molekül des Aethers mit zwei Molekül Natriumäthylat entsteht eine sehr fein ver-

teilte weisse Fällung, welche in der beim Monosalz beschriebenen Weise isoliert und dann analysiert wurde.

Ber. für $C_{11}H_7N_3O_4Na_2$ Na = 15.80 %
Gef. Na = 15.59 %

Die wässrige Lösung dieses Salzes reagiert sehr stark alkalisch.

Dikaliumsalz. $C_4N_3O_4C_7H_7K_2$ wurde in derselben Weise wie das Dinatriumsalz dargestellt und gereinigt. Weisse Fällung, die sich sehr leicht in Wasser zu einer stark alkalischen Lösung auflöst.

Ber. für $C_{11}H_7N_3O_4K_2$ K = 24.24 %
Gef. K = 24.37 %.

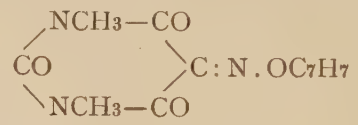
Diammoniumsalz $C_4N_3O_4C_7H_7(NH_4)_2$. Beim anhaltenden Einleiten von trockenem Ammoniak in eine alkoholische Lösung des Aethers verwandelt sich die primäre Fällung des Monammoniumsalzes schliesslich in weisse Krystalle Diammoniumsalzes. Die Analyse des rasch getrockneten Salzes ergab:

Ber. für $C_{11}H_7N_3O_4(NH_4)_2$ NH_4 = 12.82 %
Gef. NH_4 = 12.37 %.

Disilbersalz $C_4N_3O_4C_7H_7.Ag_2$. Wenn man einer wässrig-alkoholische Lösung des Aethers zwei Moleküle Natron und darauf eine alkoholische Lösung von zwei Molekülen Silbernitrat hinzufügt, so erhält man eine schwach gelbe Fällung des Disilbersalzes.

Ber. für $C_{11}H_7N_3O_4Ag_2$ Ag = 46.85 %
Gef. Ag = 46.59 %.

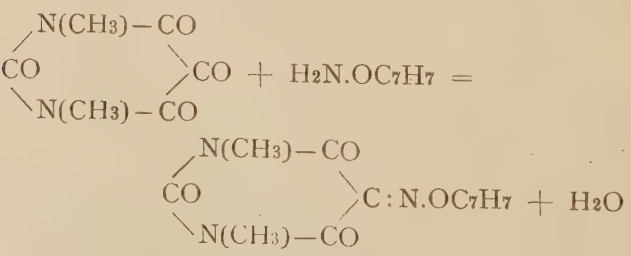
Dimethyl-Ψ-Violursäurebenzyläther.



Der Methyläther der Dimethylviolursäure ist schon von *Andreasch*[1]) als ein unkrystallisierbares gelbes Oel beschrieben worden. Der Benzyläther lässt sich etwas leichter und in fester Form darstellen und zwar durch mehrstündiges Kochen aequivalenter Mengen von Silberdimethylviolurat und Benzyljodid in benzolischer Lösung. Nach vorsichtigem Eindampfen des Benzols scheiden sich aus der konzentrierten Lösung schöne weisse Blättchen ab, welche aus Alkohol umkrystallisiert bei 164° C schmelzen.

Ber. für $C_6H_6N_3O_4,C_7H_7$	Gefunden
C = 56.72 %	C = 56.41 %
H = 4.72 %	H = 4.98 %
N = 15.27 %	N = 15.54 %.

Derselbe Aether entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute beim Zusammenbringen von Dimethylalloxan mit α-Benzylhydroxylamin:



[1]) Monatsh. für Chemie 16. 25.

Fein zerriebenes, aus Coffeïn dargestelltes Dimethylalloxan wurde in absolutem Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge von α-Benzylhydroxylamin in alkoholischer Lösung 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und dann vorsichtig abgedampft. Es blieb ein schwach rot gefärbter Syrup zurück, welcher beim Behandeln mit Wasser ähnlich wie der unsubstituierte Aether zu schönen weissen Krystallen erstarrte. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Aether von constantem Schmelzpunkt 164° erhalten.

Analyse:

Ber. für $C_6H_6N_3O_4,C_7H_7$	Gefunden
C = 56.72%	C = 56.37%
H = 4.72%	H = 5.00%
N = 15.27%	N = 15.24%.

Derselbe Aether entsteht schliesslich auch dadurch, dass man das Disilbersalz des Violursäurebenzyläthers 4—5 Tage bei Zimmertemperatur mit überschüssigem Methyljodid in absolut ätherischer Lösung stehen lässt; alsdann bekommt man beim Einengen der ätherischen Lösung weisse Krystalle, welche nach Umkrystallisieren ebenfalls bei 164° C schmelzen und alle Eigenschaften des Ψ-Dimethylviolursäureäthers besitzen. Die Ausbeute war jedoch ausserordentlich gering und betrug höchstens 2% vom Gewichte des angewandten Disilbersalzes. Die geringe Menge des Produkts reichte nur zu einer Bestimmung des Schmelzpunkts und zu folgender Stickstoffbestimmung.

Lebenslauf.

Ich, Percy Claude Cameron Isherwood, Sohn des Ingenieurs Richard Isherwood und der Emma Isherwood, geb. Trevitt, bin am 29. Mai 1877 in Runcorn, Cheshire, England geboren. Meine Confession ist die protestantische. Meine Vorbildung erhielt ich in *Cowley Middle Schools,* St. Helens, Lancashire. Im Frühling 1892 wurde ich als Assistent-Zeichner in der *United Alkali Co, Ld.* angestellt. Im Januar 1893 ging ich nach Middlewich, Cheshire, wo ich als Chemiker in der Ammoniak-Soda-Fabrik der *Cheshire Alkali Co. Ld.* arbeitete. Im Winter-Semester 1894 trat ich in die technische Hochschule des Crewe Mechanics Institution ein und studierte dort bis Ende des Sommer-Semesters 1897. Darauf zog ich nach London und arbeitete als Chemiker in der Sodafabrik der Firma *Messrs. Brunner, Mond & Co. Ld.* Im Juni 1898 bestand ich das Immatrikulations-Examen der *Londoner Universität.* Im Winter-Semester 1898 liess ich mich an der Universität Würzburg immatrikulieren und arbeitete hier unter der Leitung des Herrn Prof. A. Hantzsch bis Ende des Sommer-Sem. 1900.

Im Oktober 1899 erhielt ich *"The City and Guilds of London Institutes Fellowship for higher Chemical Research",* welches ich noch behalte. Während meiner Studienzeit in Würzburg besuchte ich die Vorlesungen bezw. Praktika der Herren Professoren Dr. A. Hantzsch, Dr. W. C. Röntgen und Dr. L. Medicus. Am Dienstag, den 8. Januar 1901 bestand ich die mündliche Doktorprüfung. Allen meinen verehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.